



# UFZ-Bericht

ORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH

Nr. 17/2002

Dissertation

---

**Untersuchungen zur gesteuerten Rotte  
von mit Polyzyklischen Aromatischen  
Kohlenwasserstoffen (PAK) kontami-  
niertem Altholz**

---

Holm Ulbricht

2002  
A700  
F/E

ISSN 0948-9452

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ)



00032476

**Untersuchungen zur gesteuerten Rotte von mit  
polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen  
(PAK) kontaminiertem Altholz**

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

Dipl.-Ing. Holm Ulbricht

geb. am: 23.02.1969 in Borna

Tag der Einreichung: 16.10.2001

Tag der Verteidigung: 25.04.2002

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. T. Bley

Prof. Dr.-Ing. N. Mollekopf

Prof. Dr. rer. nat. habil. U. Stottmeister

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. habil. W. Klöden

**„Gefördert durch das Stipendienprogramm der Deutschen Bundesstiftung Umwelt“**



# Inhalt

	Abkürzungen und Formelzeichen .....	III
1	Einleitung .....	1
1.1	Ziel und Fragestellungen der vorliegenden Arbeit .....	2
2	Theoretische Grundlagen und Stand der Kenntnisse .....	4
2.1	Holz und Holzschutz .....	4
2.1.1	Aufbau und Bestandteile des Holzes .....	4
2.1.2	Holzschädigung .....	7
2.1.3	Holzschutz .....	8
2.2	Möglichkeiten der Altholzverwertung .....	14
2.3	Mikrobieller Abbau von PAK .....	18
2.4	Festlegung von Schadstoffen in Huminstoffen .....	21
2.5	Überblick über die Kompostierung .....	24
2.5.1	Kompostierung von Grünschnitt- und Bioabfällen .....	24
2.5.2	Kompostierung von unbelastetem und belastetem Holz .....	36
2.6	Kompostierung in Laboranlagen .....	39
3	Material und Methoden .....	41
3.1	Holz .....	41
3.1.1	Unbelastetes Kiefernholz .....	41
3.1.2	Beladung des Kiefernholzes mit PAK .....	42
3.1.3	PAK-belastetes Altholz .....	43
3.2	Analyse der PAK .....	45
3.3	Nachweis ligninolytischer Enzyme .....	47
3.4	Isolation von Lignin .....	49
3.5	Chemische und physikalische Rotteverlaufparameter .....	50
3.6	O <sub>2</sub> -Verbrauch und CO <sub>2</sub> -Produktion .....	54
3.7	Versuchsdurchführung .....	57
3.7.1	Untersuchungen zum Einfluss der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess .....	57
3.7.2	Optimierung der Milieubedingungen für den PAK-Abbau und Rotteverlauf ..	58
3.7.3	Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation und Variation der Belüftung .....	60
3.7.3.1	Versuchsanlage .....	60
3.7.3.2	Versuch zur Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation und Variation der Belüftung .....	63
3.7.4	PAK-Abbau durch isolierte Laccase .....	64
3.7.5	Untersuchungen mit isolierten Holzbestandteilen .....	64
3.7.6	Kompostierung von belastetem Altholz unter <i>large scale</i> - Bedingungen .....	66
4	Ergebnisse .....	68
4.1	Untersuchungen zum Einfluss der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess .....	69
4.2	Optimierung der Milieubedingungen für den PAK-Abbau und Rotteverlauf ..	75

4.2.1	Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf den Abbau von PAK bei der Kompostierung von belastetem Holz .....	76
4.2.2	Untersuchungen zum Einfluss des Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnisses auf den Abbau von PAK bei der Kompostierung von belastetem Holz.....	79
4.2.3	Untersuchungen zum Einfluss von Kosubstrat auf den Abbau von PAK bei der Kompostierung von belastetem Holz .....	83
4.2.3.1	Untersuchungen mit Glucose als Kosubstrat .....	83
4.2.3.2	Untersuchungen mit Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt .....	87
4.2.3.3	Untersuchungen mit Melasse als Kosubstrat .....	91
4.2.4	Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf den PAK-Abbau.....	95
4.2.5	PAK-Abbau unter optimierten Milieubedingungen mit real kontaminiertem Altholz .....	98
4.3	Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation und Variation der Belüftung.....	102
4.4	PAK-Abbau durch isolierte Laccase.....	107
4.5	Untersuchungen zum PAK-Abbau mit isolierten Holzbestandteilen.....	112
4.6	Versuch zur Kompostierung von belastetem Altholz unter <i>large scale</i> - Bedingungen .....	113
5	Diskussion.....	118
5.1	Betrachtungen zur Wahl der Versuchsmethodik.....	118
5.2	Optimale Milieubedingungen für den Schadstoffabbau und Bewertung der erfassten Rotteparameter zur Beurteilung und Kontrolle des Rotteverlaufs...	121
5.3	Möglichkeiten zur Steuerung des Rotteprozesses.....	126
5.4	PAK-Abbau durch isolierte Laccase und Einfluss der Holzbestandteile auf den PAK-Abbau.....	127
5.5	Mikroorganismen in der Rotte .....	128
6	Zusammenfassung.....	130
7	Publikationen .....	134
8	Danksagung.....	135
9	Literatur.....	136
10	Verzeichnis der Abbildungen.....	142
11	Verzeichnis der Tabellen.....	146
12	Anlagen .....	147

## Abkürzungen und Formelzeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$A$	Fläche	$m^2$
$ABTS$	2,2' -Azino-bis-(3-ethylbenthiaolin-6-sulfonsäure)	
$A_E$	Enzymaktivität	U
$a_E$	spezifische Enzymaktivität	U/kg; U/l
$ANT$	Anthracen	
$ASE$	beschleunigte Lösungsmittlextraktion (accelerated solvent extraction)	
$BTX$	Gruppe von Aromaten (Benzen, Toluol, Xylen)	
$c$	Konzentration	g/l; mg/l; mg/kg
$CN$	Massenverhältnis Kohlenstoff/Stickstoff	g/g
$c_P$	spezifische Wärmekapazität	J/kg/K
$E$	Extinktion	
$EPA$	Environmental Protection Agency (Umweltbehörde der USA)	
$f_N$	Stickstoffäquivalent	mg/ml
$GC$	Gaschromatograph	
$GR$	Glührückstand	g/g; %
$GV$	Glühverlust	g/g; %
$HBT$	1-Hydroxybenzotriazol	
$HPLC$	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie	
$HZ$	Humifizierungszahl	g/g; %
$K$	Korrekturfaktor	
$KD$	Wärmedurchgangskoeffizient	W/K
$l$	Schichtdicke der Küvette	cm
$m$	Masse	g; kg; mg
$\dot{m}$	Massestrom	g/h
$9-MA$	9-Methylantracen	
$N$	Stoffmenge	mol; mmol
$n$	Substratkonzentration	mol/l
$p$	Druck	Pa, mbar
$PAK$	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	
$PHE$	Phenanthren	
$PYR$	Pyren	
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$R$	spezielle Gaskonstante	kJ/kg/K
$r_{CO_2}$	Kohlendioxidbildungsrate	g/h
$r_{O_2}$	Sauerstoffverbrauchsrate	g/h
$t$	Zeit	s; min; h; d
$T$	Temperatur	K
$TS$	Trockensubstanzanteil	g/g; %
$UFZ$	Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH	
$V$	Volumen	l; ml; $m^3$
$\dot{V}$	Volumenstrom	l/h; ml/min
$WK$	Wasserhaltekapazität	l/kg; kg/kg
$X$	Massenanteil	g/g; %

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
$Y$	Volumenanteil	l/l; %
$\varepsilon$	molarer Extinktionskoeffizient	l/mol/cm
$\lambda_{det}$	Detektionswellenlänge	nm
$\pi_{CO_2}$	spezifische Kohlendioxidbildungsrate	g/kg/h
$\pi_{O_2}$	spezifische Sauerstoffverbrauchsrate	g/kg/h

## Indizes

<b>Index</b>	<b>Bezeichnung</b>
$0$	Anfangswert
$l$	Endwert
$A$	Ausgang
$a$	Außen
$BW$	Blindwert
$CO_2$	Kohlendioxid
$D$	Verdünnung
$E$	Eingang
$EX$	Extrakt
$f$	feucht
$G$	Gas
$g$	geglüht
$ges$	gesamt
$H$	Holz
$HS$	Huminstoff
$i$	Innen
$Kj$	Kjeldahl
$L$	Flüssigkeit
$LM$	Lösungsmittel
$MW$	Messwert
$N$	Stickstoff
$n$	Anzahl von Punkten oder Messwerten
$O$	Oberfläche
$O_2$	Sauerstoff
$PAK$	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
$Pr$	Probe
$R$	Rottesubstrat
$S$	Feststoff
$ST$	Standard
$tr$	trocken
$Zu$	Zugabe

# 1 Einleitung

Holz ist ein nachwachsender Rohstoff und wird bei nachhaltiger Forstwirtschaft umweltfreundlich und mit geringem Energieeinsatz gewonnen. Der Einsatz von Holz als Baustoff hat eine lange Tradition und ist auch heute wegen seiner günstigen technologischen und wirtschaftlichen Eigenschaften weit verbreitet.

Das Naturprodukt Holz ist biologisch abbaubar. Die Verwertung durch Bakterien, Pilze und Insekten bindet das Holz in den natürlichen Kreislauf der organischen Substanz ein. Für die technische Anwendung von Holz, mit dem Ziel einer langen Nutzungszeit des Produktes, ist der biologische Abbau von Nachteil. Er wird deshalb durch verschiedene Maßnahmen verhindert bzw. verzögert. Eine Möglichkeit bietet der konstruktive Holzschutz. Durch das Vermeiden des Kontaktes zwischen Holz und feuchtem Erdreich sowie dem Schutz vor Witterungseinflüssen wird die Gebrauchsfähigkeit von unbehandeltem Holz für eine lange Zeit ermöglicht. Holz mit Kontakt zum feuchten Boden, zu Wasser und ohne baulichen Schutz vor Witterungseinflüssen muss zur Erhaltung der Gebrauchsfähigkeit mit Holzschutzmitteln behandelt werden.

Durch Holzschutzmittel wird der Abbauprozess verhindert oder zumindest verzögert, gleichzeitig aber auch die Entsorgung des behandelten Holzes nach erfolgter Nutzung erheblich erschwert. Die Holzschutzmittel werden in wasserlösliche, salzartige, meist anorganische und ölartige, organische Verbindungen eingeteilt (Abschnitt 2.1.3). Für technische Anwendungen, bei denen das Holz hoher Feuchte und eventuell Bodenkontakt ausgesetzt ist, wie zum Beispiel bei Bahnschwellen, Masten oder Holzbrücken, wird das Holz meistens mit organischen Holzschutzmitteln behandelt. Der Einsatz von Steinkohlenteeröl als Holzschutzmittel erfolgt seit etwa 150 Jahren. Für die Imprägnierung von Eisenbahnschwellen ist Steinkohlenteeröl praktisch das ausschließlich verwendete Holzschutzmittel. Hauptbestandteil des Steinkohlenteeröls sind die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Durch die toxischen, mutagenen und karzinogenen Eigenschaften der PAK [MORTELMANS et al., 1986; PAHLMANN und PELKONEN, 1987; CERNIGLIA, 1992] ist Teeröl und damit behandeltes Holz bei unsachgemäßem Gebrauch als gesundheitsschädlich anzusehen.

Die genaue Menge des jährlich in Deutschland anfallenden Altholzes ist aufgrund fehlender Erfassung nicht bekannt. Sie wird auf 2,5...3 Mio. t geschätzt [DEPPE, 1994]. Davon sind 1,5...2 Mio. m<sup>3</sup> (ca. 0,45...1 Mio. t) mit chrom- und kupferhaltigen Salzen belastet. Dies entspricht einer Menge von ca. 1000 t Chrom und 6000 t Kupfer [STEPHAN, 1994]. Ausgehend von der Menge der in der Vergangenheit imprägnierten Schwellen und Masten und einer durchschnittlichen Lebensdauer dieser Produkte von 30...40 Jahren ist in Deutschland bis über das Jahr 2010 hinaus ein jährliches Aufkommen teerölimprägnierten Holzes von 60000...80000 t zu erwarten [KLASSERT, 1994]. In den USA fallen jährlich ca.

1,3 Mio. m<sup>3</sup> teerölimprägnierte Altschwellen an. Von den jährlich in den USA anfallenden 2 Mio. m<sup>3</sup> Masten wurden 13 % mit Teeröl imprägniert, der andere Teil mit Pentachlorphenol (45 %) bzw. Holzschutzmittel auf der Basis von Kupfer, Chrom und Arsen (CCA-Salz, 42 %) [ANONYMUS, 1997]. Der weltweite Bestand an teerölimprägnierten Holzschwellen wird auf über 2 Mrd. Stück geschätzt, der jährliche Verbrauch auf ca. 100 Mio. Stück. Zur Imprägnierung der Schwellen werden jährlich ca. eine Mio. t Steinkohlenteeröl benötigt. In Deutschland lag in den achtziger Jahren der jährliche Verbrauch von Steinkohlenteeröl zu Schwellenimprägnierung bei ca. 15000 t, zum Schutz von Masten, Pfählen und anderen Konstruktionshölzern wurden jährlich ca. 10000 t verarbeitet [ALSCHER, 1987]. Für die Verwertung bzw. Entsorgung holzschutzmittelhaltiger Althölzer gibt es verschiedene Möglichkeiten (Verbrennung, Deponierung, stoffliche Verwertung), die mit Ihren Vor- und Nachteilen kontrovers diskutiert werden (Abschnitt 2.2).

## **1.1 Ziel und Fragestellungen der vorliegenden Arbeit**

Generelles Ziel der Arbeit war die Untersuchung der Möglichkeiten und Grenzen des mikrobiellen Schadstoffabbaus in PAK-belastetem Altholz durch Kompostierung und die Prüfung auf Anwendbarkeit der Erkenntnisse in technischen Verfahren. Dadurch sollte ein Bindeglied zwischen den Untersuchungen zum Mechanismus des mikrobiellen PAK-Abbaus [z. B. CERNIGLIA, 1992], den Untersuchungen zur Transformation von PAK in Böden [z. B. KÄSTNER, 1998] den Untersuchungen zur Kompostierung biogener Abfälle [z. B. EPSTEIN, 1997; HAUG, 1993; BIDLINGMAIER, 1983; KROGMANN, 1994] und den Arbeiten zur mikrobiellen Modifizierung von Holz [z. B. WAGENFÜHR, 1988; KÖRNER, 1991; KÖRNER, 1994] geschaffen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, unter welchen Bedingungen die autochthonen Mikroorganismen in der Lage sind, an das Holz gebundene PAK durch Feststofffermentation abzubauen. Als Schwerpunkt wurde zunächst der Abbau der im zum Holzschutz verwendeten Teeröl vorkommenden PAK Phenanthren, Anthracen und Pyren untersucht. Eine Verifizierung der Ergebnisse erfolgte mit real kontaminiertem Altholz, dabei wurde der Abbau der PAK der EPA-Liste (Abb. 4) analytisch verfolgt.

Es sollten geeignete Randbedingungen gefunden werden, um im Festphasensystem hohe Abbauraten der PAK zu erreichen. Dazu wurde im Labormaßstab der Einfluss der Milieufaktoren Sauerstoffversorgung, Temperatur, C/N-Verhältnis, pH-Wert und Kosubstrat auf den Schadstoffabbau und Rotteverlauf untersucht.

In einer auf dem physikalischen System (Abschnitt 2.6) beruhenden Versuchsanlage wurden Versuche zur Steuerung des Rotteprozesses durchgeführt. Dabei sollten durch Variation der Belüftung und durch Perkolation mit Prozessflüssigkeit die im Labormaßstab als optimal ermittelten Parameter eingestellt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Bindung der PAK an die Holzbestandteile Cellulose und Lignin auf ihre mikrobielle Verwertung erfolgten Abbauversuche mit PAK-beladenem isoliertem Lignin und Cellulose.

In Untersuchungen mit isolierter Laccase wurde deren Fähigkeit gezeigt, *in vitro* die Oxidation von PAK zu katalysieren und die Möglichkeit des Einsatzes von isolierter Laccase zur Dekontamination von PAK-beladenem Holz geprüft.

In einem *large scale*-Versuch wurde der PAK-Abbau unter praxisrelevanten Bedingungen gezeigt. Da zur Kompostierung von belastetem Holz im technischen Maßstab kaum Literatur vorliegt, konnten dabei Daten zum Vergleich der Holzkompostierung mit der Kompostierung von Grünschnitt- und Bioabfall gewonnen werden.

## 2 Theoretische Grundlagen und Stand der Kenntnisse

### 2.1 Holz und Holzschutz

Holzschutzmittel werden in das Holz eingetragen, um einen Abbau des Holzes durch Tiere oder Mikroorganismen zu verhindern. Dagegen scheint auf dem ersten Blick die Altholzbehandlung mit biologischen Methoden als Widerspruch. Zum besseren Verständnis dieses scheinbaren Gegensatzes enthält dieser Abschnitt einen kurzen Überblick über den Aufbau des Holzes, potentielle Holzschädlinge und gebräuchliche Holzschutzmittel.

#### 2.1.1 Aufbau und Bestandteile des Holzes

Umfangreiche Darstellungen zur Anatomie von Holz liefern z. B. DENFFER et al. (1971) und WAGENFÜHR (1999). An dieser Stelle werden die elementare Zusammensetzung und die wichtigsten chemischen Bestandteile des Holzes dargestellt.

Holz besteht im wesentlichen aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff. In Tab. 1 sind verschiedene Angaben zur quantitativen Verteilung dieser Elemente im Holz zusammengefasst. Eine Übersicht der aus diesen Elementen gebildeten Holzbestandteile zeigt Abb. 1.

Tab. 1 : Elementare Zusammensetzung von Holz (w)

Quelle	C	O	H	N
WAGENFÜHR, 1999	50,0 %	43,4 %	6,1 %	0,2 %
FALBE und REGITZ, 1996	49,1 %	44,0 %	6,3 %	0,1 %
COREY, 1969	50,9 %	42,8 %	6,1 %	0,2 %
eigene Messwerte, unbelastetes Kiefernholz	48,5 %			0,07 %

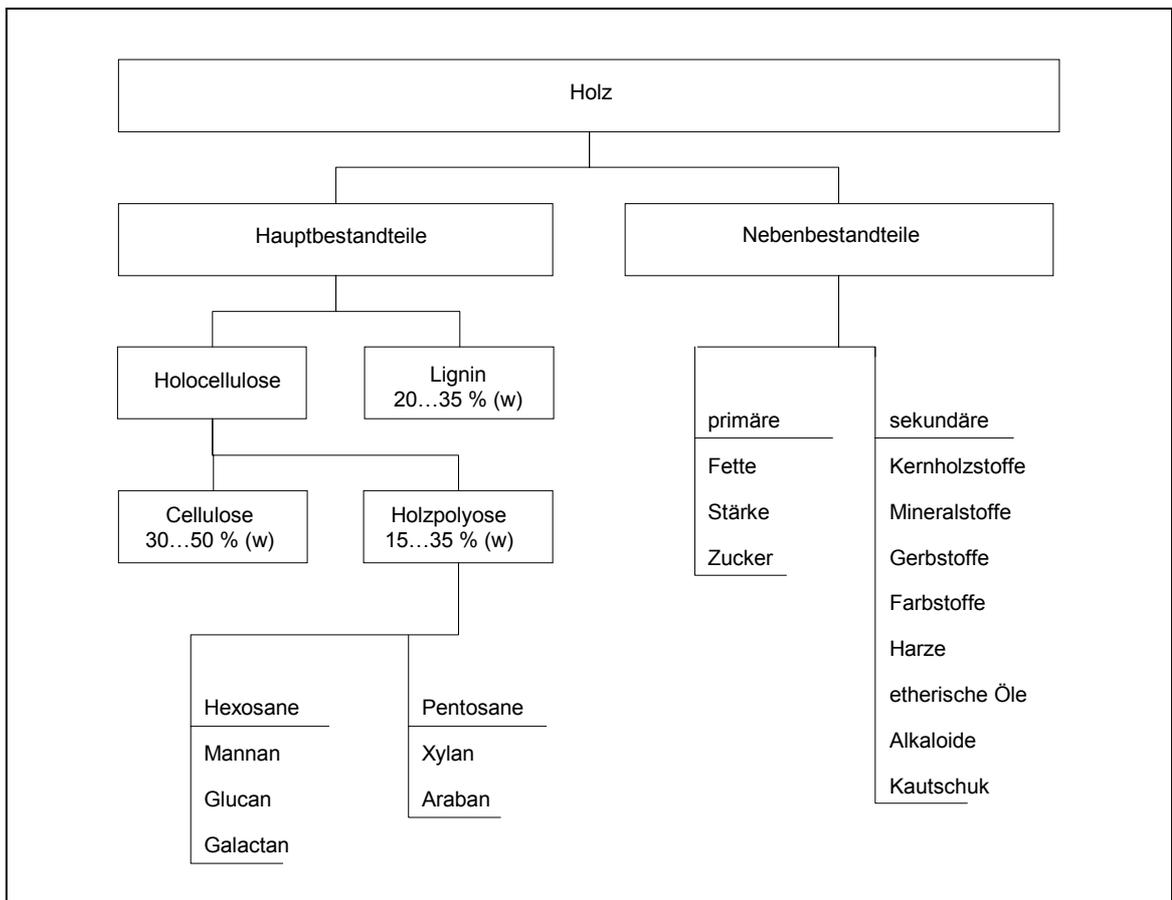


Abb. 1: Bestandteile Holz [WAGENFÜHR, 1999]

Das Lignin ist eine amorphe, krümelige, gelbe bis braune Masse, die keine einheitliche chemische Struktur zugeordnet werden kann. Die Monomereinheiten sind Phenylpropan-Abkömmlinge (Abb. 2), im Nadelholz überwiegend Coniferylalkohol, die durch Ether- und C-C-Verbindungen (vergl. Abb. 9) miteinander verknüpft sind [SCHLEGEL, 1992]. Lignin füllt in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen und lässt sie auf diese Weise zu Holz werden (Verholzung bzw. Lignifizierung). Dadurch entsteht ein Mischkörper aus druckfestem Lignin und zugfester Cellulose bzw. Holzpolyose [DENFFER et al., 1971]. Durch die Umhüllung der Cellulose durch das Lignin wird sie vor einem schnellen mikrobiellen Abbau geschützt.

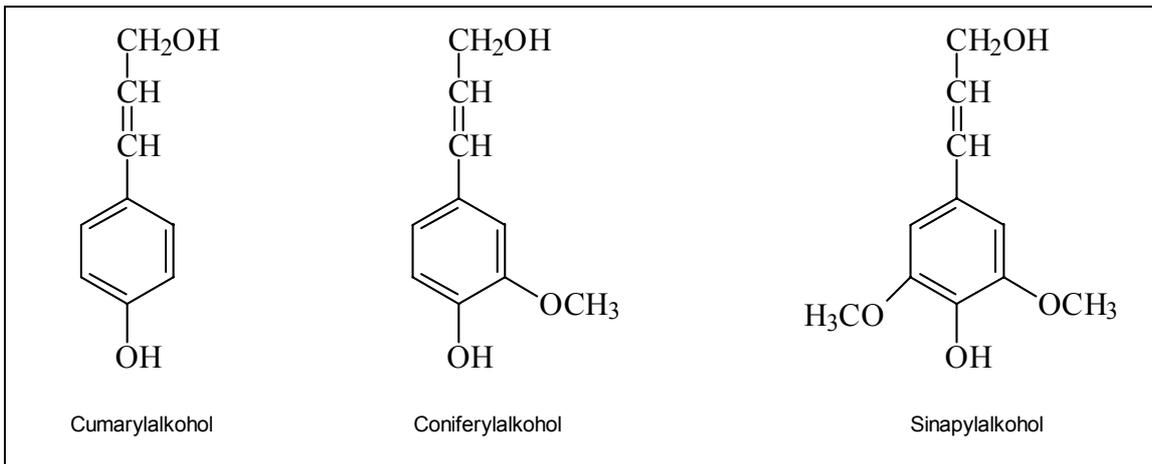


Abb. 2: Monomereinheiten des Lignin

Das Cellulosemolekül ist aus  $\beta$ -1,4-glykosidisch gebundenen Glucose-Einheiten aufgebaut. Diese Molekülketten sind im nativen Zustand wahrscheinlich ziemlich gleichmäßig lang, mit einem Polymerisationsgrad von 10000...14000 [FENGEL und GROSSER, 1976]. Im Unterschied zur Cellulose sind die Polyosen nicht aus einer einzigen Monomereinheit aufgebaut, sie tragen Seitengruppen und es können Verzweigungen auftreten. Der Polymerisationsgrad der Polyosen liegt mit 50...200 wesentlich unter dem der Cellulose. Hauptbestandteil der Nadelholzpolyosen ist mit 12...18 % Galactoglucomannan. Dieses ist im wesentlichen aus einer Grundkette aus  $\beta$ -1,4-glykosidisch gebundenen Mannose- und Glucose-Einheiten und einzelnen Seitengruppen von  $\alpha$ -1,6-glykosidisch gebundenen Galactose-Einheiten aufgebaut (Abb. 3). Hauptbestandteil der Laubholzpolyosen ist mit 10...35 % 4-O-Methylglucuronoxylan. Die Grundkette dieser Polyose besteht aus  $\beta$ -1,4-glykosidisch gebundenen Xylose-Einheiten, an die vereinzelt in  $\alpha$ -1,2-Stellung 4-O-Methylglucuronsäure-Einheiten gebunden sind [FENGEL und GROSSER, 1976].

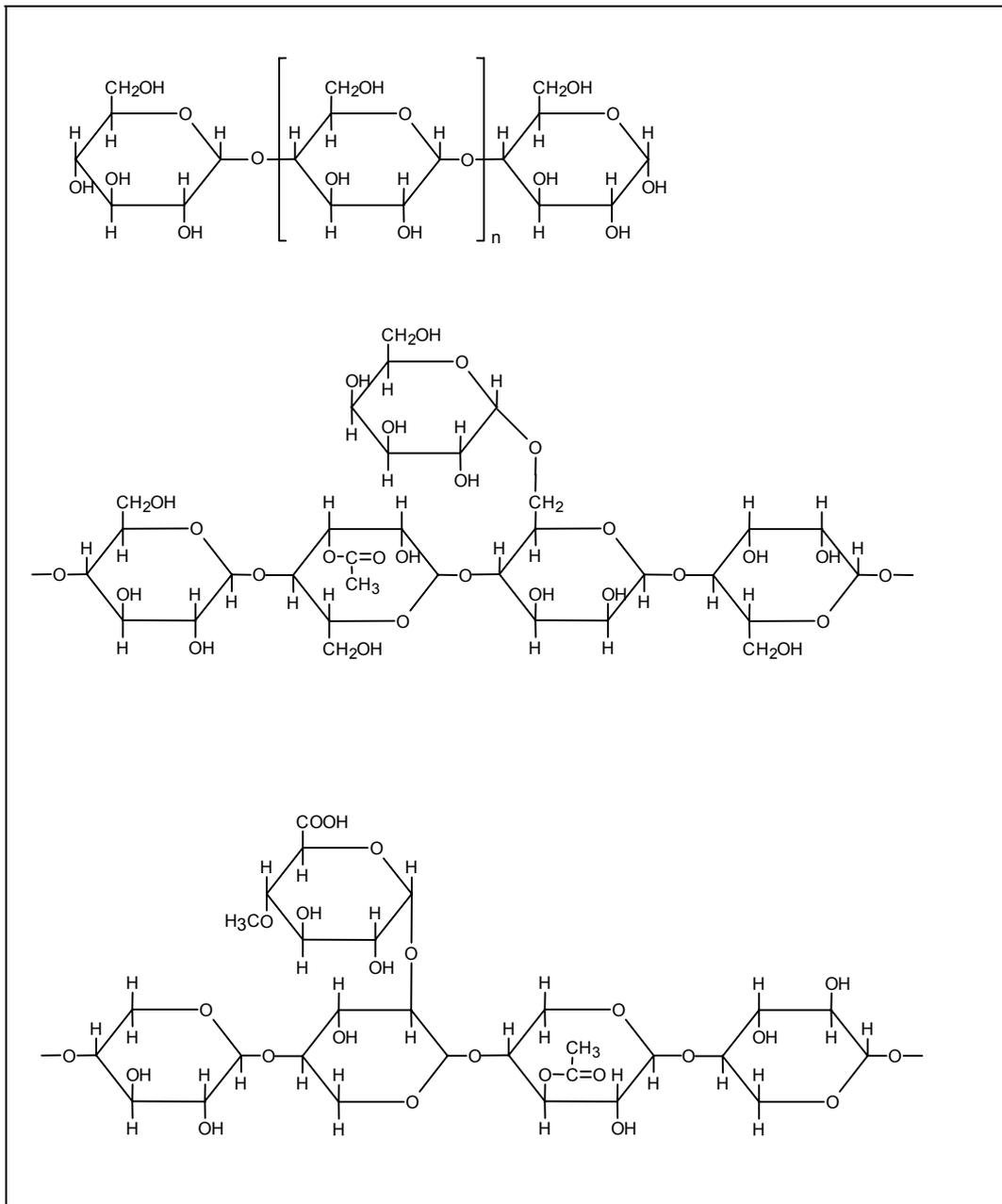


Abb. 3: Ausschnitt aus den Molekülen von Cellulose (Oben), Galactoglucomannan aus Nadelholz (Mitte) und 4-O-Methylglucuronoxylan aus Laubholz (Unten) [nach FENDEL und GROSSER, 1976]

### 2.1.2 Holzschädigung

Holzschäden können abiotische und biotische Ursachen haben. Eine Übersicht möglicher abiotischer Holzschädigungen zeigt Tab. 2. Biotische Holzschädigungen erfolgen durch verschiedene holzerstörende Organismen. Die holzerstörenden Organismen haben die wichtige Funktion die Holzsubstanz in den natürlichen Stoffkreislauf einzubinden. Aus der großen Zahl der holzerstörenden Organismen werden in Tab. 3 die wichtigsten bekannten Schädlinge an Nutzholz aufgeführt.

Tab. 2: Abiotische Holzschädigungen [METZNER und BELLMANN, 1976]

Schadensquelle	Schadbild	Schutzmöglichkeit
mechanisch	Verformung, Zerstörung	Verwendung von Holzarten hoher Festigkeit, kombinierte Anwendung mit anderen Werkstoffen, Polymerholz
thermisch (max. 100 °C)	Verfärbung, Zersetzung, Verbrennung	Brandschutzsalze, Dämmschichtbildner
chemisch (Säuren, Basen)	Verfärbung, Zerstörung	geeignete Holzarten, Oberflächenvergrütung
Witterung (UV-Strahlung, Wasser, Luft)	Vergrauung, Verwitterung, Quellung, Schwindung, Rissbildung	widerstandsfähige Holzarten, Oberflächenbehandlung mit pigmentierten, wasserabweisenden Anstrichstoffen

Tab. 3: Übersicht wichtiger Holzschädlinge [nach BUCHWALD, 1977; FALBE und REGITZ, 1996]

Insekten	
Frischholzinsekten	Befall von frisch geschlagenem und lagerndem Holz, Wiederbefall von einmal getrocknetem Holz ist nicht möglich Borkenkäfer, z. B. <i>Pityogenes typographus</i> L., Holzwespen <i>Xyloterus spec.</i> , <i>Sirex gigas</i> L., <i>Paururus juvencus</i> L.
Gebäudeschädlinge	Befall von verbautem Holz, z. B. Dachstühle, Möbel, Fußböden Hausbock <i>Hylotrupes bajulus</i> L., kleiner Nagekäfer <i>Anobium punctatum</i> , brauner Splintholzkäfer <i>Lyctus brunneus</i>
Termiten	Hauptsächlich in den Tropen und Subtropen, auch in Südeuropa
Holzschädlinge im Meerwasser	
	Vorkommen im Salzwasser, Schäden an Wasserbauhölzern, z. B. in Hafenanlagen Schiffsbohrmuschel <i>Teredo navalis</i> L., Bohrrassel <i>Limnoria lignorum</i> R. (erfordert Salzgehalt im Wasser > 7 %, Schäden steigen mit der Wassertemperatur an)
Bakterien	
	Holzschädigung durch Bakterien von untergeordneter Bedeutung, bei extremer Feuchte ist eine Tüpfelzerstörung des Holzes möglich
Pilze	
Holzverfärbende Pilze	keine wesentlichen Festigkeitsverluste, jedoch blau-schwarze Verfärbungen Befall von frisch gefälltem Holz, bis Feuchte < 25 %: <i>Ceratostomella spec.</i> An lackiertem Holz, z. B. Fenster, Garagentüren: <i>Aureobasidium pullulans</i> , <i>Sclerophoma pithyophiola</i>
Holzerstörende Pilze	Braunfäulepilze · bevorzugt Abbau der Cellulose, braunes Lignin als Rest · <i>Coniophora puteana</i> , <i>Gloeophyllum spec.</i> Weißfäulepilze · bevorzugt Abbau des Lignins und der Holzpolyose, helle Cellulose als Rest · <i>Trametes versicolor</i> , <i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>Poria vaporaria</i> , <i>Serpula lacrymans</i> Moderfäulepilze Befallen Holz mit hoher Feuchtigkeit, besonders Holz mit Bodenkontakt, z. B. Masten oder Holz in Kühltürmen · <i>Chaetomium globosum</i>

### 2.1.3 Holzschutz

Holzschutz umfasst alle Maßnahmen, die eine Wertminderung oder Zerstörung von Holz und Holzwerkstoffen verhüten und damit eine lange Gebrauchsdauer sicherstellen

(DIN 52 175). Neben dem konstruktiven Holzschutz ist auch die Anwendung unterschiedlicher Holzschutzmittel seit langem bekannt. Bereits Alexander der Große ließ Brückenh Holz mit Olivenöl tränken, im altem China wurde Salzwasser zum Holzschutz verwendet und die Römer bestrichen ihre Schiffe mit Pech um die Bohrmuschel fernzuhalten. Die in den Erdboden kommenden Teile von Weinbergpfählen und die Spitzen der Pfähle für Pfahlbauten wurden angekohlt, die dabei entstehenden Holzteeröle zogen in das Holz ein und konservierten es [FALBE und REGITZ, 1996]. Das älteste bewusst angewandte chemische Holzschutzverfahren wurde 1823 von dem Engländer Kyan erfunden. Bei diesem, als „Kyanisieren“ bezeichneten Verfahren wurde getrocknetes Holz, z. B. Schwellen oder Telegraphenmasten in eine 0,66 %ige Quecksilberchlorid-Lösung getaucht. Dieses Verfahren ist nur an der Holzoberfläche wirksam und heute bedeutungslos. Steinkohlenteeröl wurde erstmals 1838 in England, und 1849 in Deutschland zur Holzkonservierung verwendet.

Holzschutzmittel werden in zwei Hauptgruppen eingeteilt: wasserlösliche, meist anorganische Holzschutzsalze und Schutzmittel auf Lösungsmittelbasis. Holzschutzmittel bestehen in der Regel aus einem Gemisch verschiedener Stoffe, die zum einem den Schutz gegen potentielle Holzschädlinge bewirken, aber auch das anwendungstechnische Verhalten der Holzschutzmittel verbessern (Verhinderung der Verdunstung von Wirkstoffen, Verbesserung der Eindringtiefe, Verhinderung des Auskristallisierens der Wirkstoffe an der Oberfläche, Geruchskorrektur, Kontrollfarbstoffe, Farbpigmente, Bindemittel zur Verarbeitung unter Anstrichen).

In wasserlöslichen Holzschutzmitteln werden Verbindungen der Elemente Fluor, Bor, Phosphor, Arsen, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Zink und Chlor eingesetzt.

Die gute Wirkung von Fluor-Salzen gegenüber holzerstörenden Pilzen und Insekten wird seit 1901 für Holzschutzzwecke genutzt [METZNER und BELLMANN, 1976]. Nachteilig sind bei den Fluorverbindungen die geringe Auswaschbeständigkeit und die Verdunstbarkeit, die bei Hydrogenfluoriden zu Glasätzungen führen kann. Weiterhin kann durch fluorhaltige Verbindungen Metall korrodiert werden und Reaktionen mit kalkhaltigen Baustoffen sind möglich. Fluorverbindungen besitzen gute vorbeugende Wirkungen gegen holzerstörende Basidiomyceten und Insekten, die Wirkung gegen Moderfäuleerreger ist gering.

Holzschutzmittel auf der Basis von Bor wirken gegen Pilze und Insekten, zusätzlich wird die Brennbarkeit des Holzes vermindert. Borverbindungen fixieren kaum im Holz, sie können daher ausgewaschen werden oder bei feuchtem Holz tief hineindiffundieren. Borverbindungen haben eine geringe Toxizität.

Phosphatverbindungen werden in dämmschichtbildenden Brandschutzbeschichtungen eingesetzt. Deren Wirksamkeit beruht auf ihrer Zersetzung zu Phosphorsäure bei höheren Temperaturen. Durch die Reaktion der Phosphorsäure mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen

en (Holz, Kohlenhydrate in den Dämmschichtbildnern) entstehen isolierende Kohlenstoffschäume.

Die Anwendung von Arsenverbindungen im Holzschutz ist in Deutschland verboten (GefStoffV, 1993), in anderen Ländern jedoch weit verbreitet. In Kanada werden z. B. Masten mit Arsenverbindungen behandelt. Arsenverbindungen sind gute Fungizide und Insektizide. Sie werden häufig in Kombinationspräparaten eingesetzt, z. B. mit Chromaten, in denen sie die anderen Wirkstoffe an das Holz fixieren. Durch die gute Fixierung der Arsenverbindungen an das Holz geht von dem behandeltem Holz keine Gefahr aus, jedoch kann beim Verbrennen des Holzes Arsen freigesetzt werden bzw. wird Arsen in der Asche angereichert.

Chromverbindungen sind keine Wirkstoffe im eigentlichen Sinn. Sie dienen zur Fixierung der aktiven Stoffe. Die Fixierung der Chrom(VI)-haltigen Kombinationsprodukte besteht darin, dass durch reduzierende Gruppen im Holz (z. B. Hydroxylgruppen des Lignins) das  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  zu  $\text{Cr}^{\text{III}}$  reduziert wird. Mit  $\text{Cr}^{\text{III}}$  bilden Fluor-, Kupfer- und Arsensalze schwerlösliche Verbindungen.

Kupferverbindungen wirken fungizid, besonders gegen Moderfäulepilze und wurden früher zur Imprägnierung von Masten und Pfählen eingesetzt. Wegen seiner ungenügenden Fixierung und weil einige Pilze (z. B. *Antroidea vaillantii*), die Oxalsäure bilden, das Kupfer als unwirksames Oxalat binden, werden Kupferverbindungen heute nur noch in Kombination mit anderen aktiven und fixierenden Komponenten verwendet.

Die Wirkung von Zinkverbindungen ist ähnlich der Wirkung von Kupferverbindungen, jedoch geringer, so dass der Einsatz von Zinkverbindungen nur noch eine geringe Bedeutung hat.

Quecksilberchlorid ist ein gutes Fungizid mit gewisser insektizider Wirkung. Es zieht gut auf die Holzfasern auf und ist daher schwer auswaschbar, dringt aber dementsprechend schlecht in das Holz ein. Die Verwendung quecksilberhaltiger Verbindungen im Holzschutz ist in Deutschland verboten (GefStoffV, 1993).

Gleichfalls verboten ist in Deutschland die Anwendung von Pentachlorphenol und seiner Derivate als Holzschutzmittel.

Holz, welches durch hohe Feuchtigkeit und dauernden Erdkontakt stark beansprucht wird, z. B. Schwellen, Masten und Brücken, wird mit Teeröl behandelt. Das zur Holzimprägnierung verwendete Teeröl ist ein Gemisch aus den bei der Teerdestillation anfallenden Fraktionen: filtrierte Anthracenöl, Waschöl und filtrierte Naphthalinöl [COLLIN und ZANDER, 1976].

Teeröle sind komplexe Gemische aus ca. 10000 Verbindungen, von denen bisher nur einige hundert charakterisiert wurden [Meyer, 1999]. Diese lassen sich in folgende vier Klassen einteilen:

- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), ca. 85 %
- stickstoff-, schwefel- bzw. sauerstoffhaltige PAK (Hetero-PAK), ca. 5...13 %
- Phenole, ca. 1...10 %
- monoaromatische Kohlenwasserstoffe des BTX-Typs (BTX), < 1 %

Aufgrund ihrer potentiell kanzerogenen und mutagenen Wirkungen und ihres häufigen Vorkommens in der Umwelt zählt die amerikanische Umweltbehörde (Environmental Protection Agency – EPA) die PAK zu den „priority pollutants“ und hat wegen der Komplexität dieser Gruppe 16 gut analysierbare Verbindungen als Modellstandard für die Analyse auf PAK ausgewählt. Diese Verbindungen und deren Konzentration in Teeröl sind in Abb. 4 dargestellt. Bei den in Abb. 4 mit einem Stern gekennzeichneten Verbindungen handelt es sich um die PAK, für die in der Deutschen Trinkwasserverordnung (TrinkwV) ein Grenzwert im Trinkwasser von 0,2 µg/l festgelegt ist.

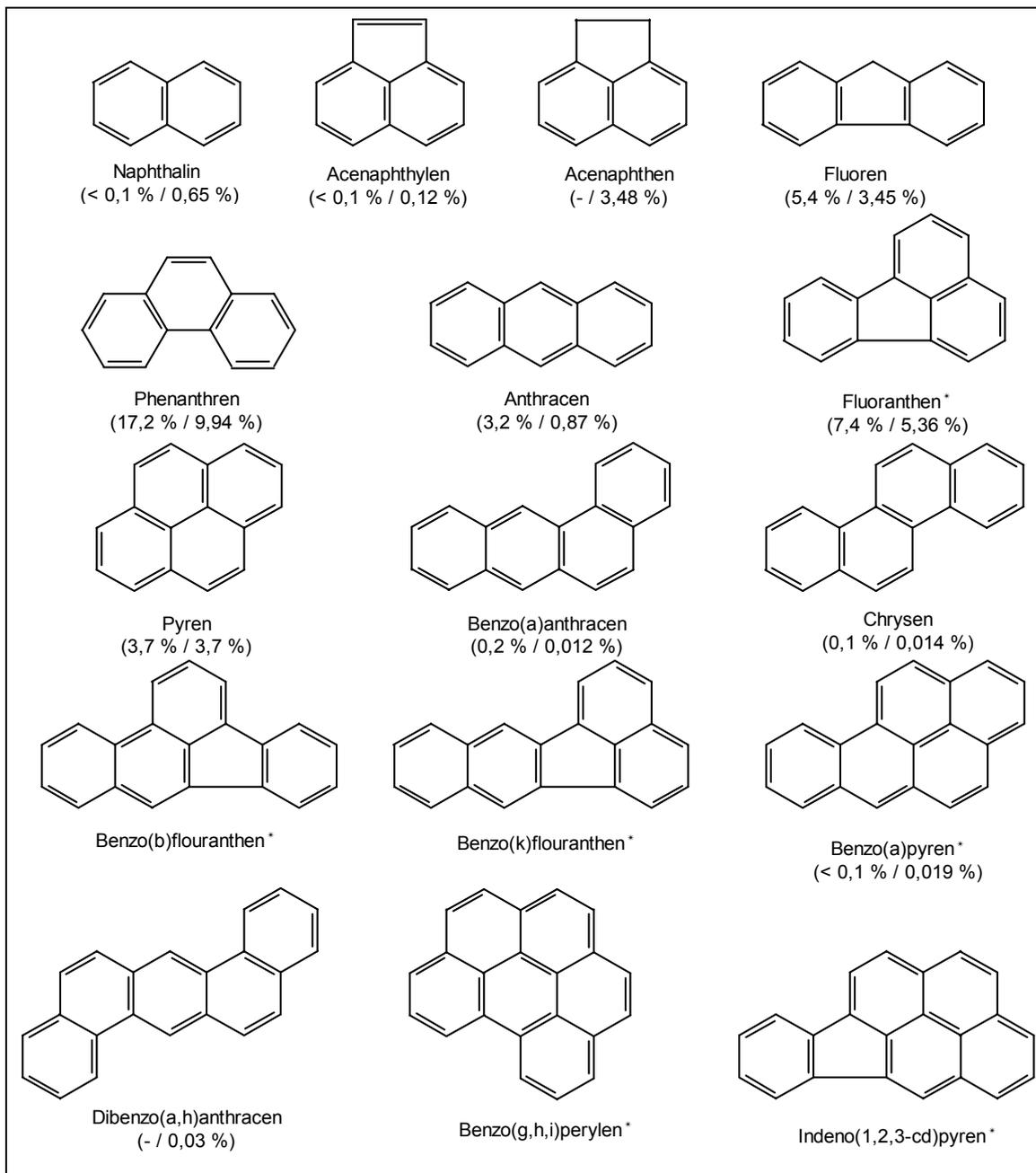


Abb. 4: PAK der EPA-Liste und der Deutschen Trinkwasserverordnung (mit \* gekennzeichnet) und deren Konzentration (w) in Anthracenöl [BUMPUS, 1989] und in zum Holzschutz verwendetem Teeröl nach Spezifikation der Deutschen Bundespost (eigene Messung)

Die Anwendung von Teeröl zur Holzimprägnierung erfolgt im Kesseldruckverfahren. Mit dem Volltränkverfahren wird eine möglichst große Aufnahme des Teeröls durch abgetrocknetes Holz angestrebt. Man beginnt mit hohem Anfangsvakuum, flutet dann unter Beibehalten des Vakuums den Tränkzylinder mit Teeröl und legt auf den Zylinder Überdruck ( $7 \cdot 10^5 \dots 15 \cdot 10^5$  Pa), der eine bestimmte Zeit aufrechterhalten werden muss. Die Flüssigkeitsaufnahmen betragen z. B. bei Eichenschwellen  $80 \dots 100 \text{ l/m}^3$ , bei Buchenschwellen  $250 \dots 300 \text{ l/m}^3$ , bei Kiefernmasten  $300 \dots 400 \text{ l/m}^3$  und bei Fichtenmasten  $120 \dots 210 \text{ l/m}^3$ .

Der hohe Teerölverbrauch des Volltränkverfahrens führte zur Entwicklung von Sparverfahren, bei denen ein geringerer Füllungsgrad der Zellhohlräume mit Teeröl angestrebt wird. Größte Verbreitung hat das Rüping-Sparverfahren gefunden. Bei diesem Verfahren wird zunächst im Imprägnierzylinder ein Luftvordruck erzeugt (20...25 % des späteren Tränkdruckes), bei diesem Druck die Tränkflüssigkeit eingelassen, danach der eigentliche Tränkdruck ( $7 \cdot 10^5 \dots 15 \cdot 10^5$  Pa) aufgebracht und über eine festgelegte Zeit gehalten. Abschließend wird auf möglichst hohes Endvakuum leergepumpt, wodurch sich die anfänglich im Holz eingepresste Luft ausdehnt und je nach Vordruckhöhe einen entsprechenden Anteil des aufgenommenen Teeröls wieder aus dem Holz herausdrückt. Übliche Aufnahmen von Steinkohlenteeröl sind z. B. bei Eichenschwellen  $45 \text{ kg/m}^3$ , bei Buchenschwellen  $175 \text{ kg/m}^3$  und bei Kiefernmasten  $80 \text{ kg/m}^3$ . Eine lichtmikroskopische Darstellung der Lage von Teeröl in druckimprägniertem Holz zeigt Abb. 5.

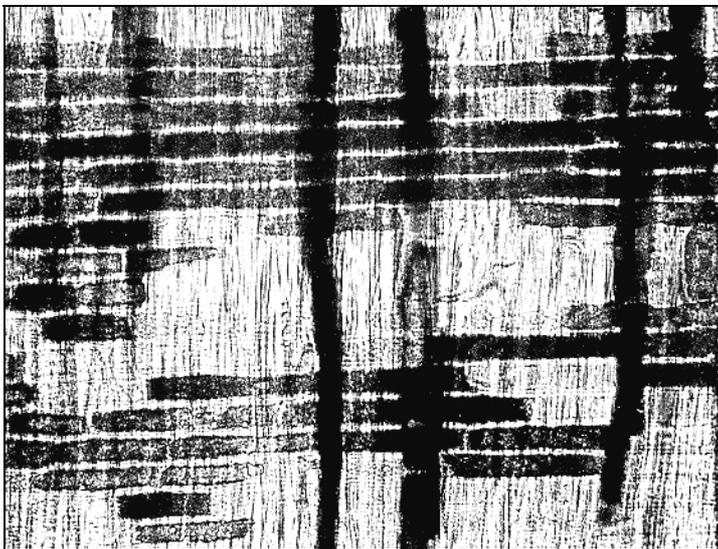


Abb. 5: Steinkohlenteeröl in der mikroskopischen Struktur des Holzes [KÜHNE und SCHWARZ, 1996]

Die akute Toxizität der im Teeröl enthaltenen PAK für den Menschen ist relativ gering, jedoch können hohe Dosen zu einer Nekrotisierung der Nebenniere führen [COLLIN und ZANDER, 1976]. Von großer Bedeutung für die toxikologische Beurteilung von PAK ist vor allem der potentiell kanzerogene Charakter vieler PAK-Verbindungen. Die Tatsache, dass PAK-haltige Stoffe krebsauslösende Wirkung haben können, ist indirekt schon seit 1761 durch Untersuchungen des englischen Arztes Dr. John Hill bekannt [KÄSTNER et al., 1993]. Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass PAK ihr mutagenes bzw. kanzerogenes Potential erst nach einer metabolischen Aktivierung durch die Empfängerzellen selbst entfalten, wobei das kanzerogene Potential der jeweiligen Metaboliten von ihrer chemischen Struktur abhängt. PAK mit einer sogenannten „Bay-Region“ (Abb. 6) haben ein hohes Potential zur Bildung kan-

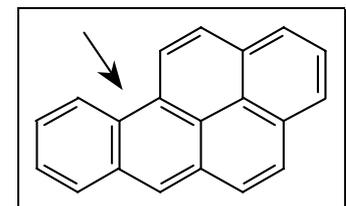


Abb. 6: „Bay-Region“ am Benzo(a)pyren

zerogener Metaboliten. Die Substitution durch Nitro- oder phenolische Gruppen kann die kanzerogene Wirkung der PAK verstärken. Zu den stärksten mutagenen PAK gehören z. B. 1,3-, 1,6- und 1,8-Dinitropyren. Die im zur Holzimprägnierung verwendeten Teeröl besonders zu findenden PAK Anthracen, Fluoren und Phenanthren gelten als wenig mutagen [KÄSTNER et al., 1993].

## **2.2 Möglichkeiten der Altholzverwertung**

Durch eine kurze Darstellung verschiedener Möglichkeiten der Altholzverwertung soll die Einordnung der Altholzkompostierung unter den Entsorgungsmöglichkeiten und das Erkennen der Vor- und Nachteile verschiedener Entsorgungsmöglichkeiten erleichtert werden.

### Deponierung

Eine Deponierung von Altholz ohne vorherige Behandlung ist im Sinne der TA-SIEDLUNGSABFALL (TASI, 1993) ab dem Jahr 2005 ausgeschlossen, da danach nur noch Stoffe mit weniger als 5 % organischem Anteil deponiert werden dürfen. Gegenwärtig wird jedoch noch Altholz deponiert, da einige Deponiebetreiber bis zu diesem Zeitpunkt ihre zum Teil recht großen Deponien auslasten wollen. Die Betreiber von Deponien, die nicht mehr TASI-tauglich gemacht werden können, aber noch Laufzeiten besitzen, die unter normaler Verfüllung bis weit nach 2005 reichten, nehmen gegenwärtig zu Grenzkosten Abfälle herein. So hoffen sie wenigstens auf einen beschränkten Rückfluss ihrer Investitionsmittel. Dieser von der Altholzdeponierung ausgehende Kostendruck bringt zur Zeit die Wirtschaftlichkeit alternativer Entsorgungsmöglichkeiten in harte Bedrängnis.

### Verbrennung

Bei der Verbrennung von Althölzern wird deren Verbrennungswärme genutzt und das Reststoffvolumen erheblich vermindert. Bei der Verbrennung von Holz kann es zu schädlichen Emissionen kommen, hervorgerufen durch unvollständigen Ausbrand oder durch holzfremde, in den Brennstoff eingebrachte Elemente, z. B. Halogene, Schwefel oder Schwermetalle. Dies gilt besonders für die Verbrennung im Haushalt oder in anderen Kleinf Feuerungsanlagen. Bei der unkontrollierten Verbrennung von mit arsenhaltigen Holzschutzmittel behandeltem Holz wird das Arsen zum größten Teil emittiert. Chromhaltiges Holzschutzmittel kann zu kanzerogenen sechswertigen Chromverbindungen in der, möglicherweise emittierten, Asche führen. Bei einer gemeinsamen Verbrennung von mit kupferhaltigen Holzschutzmittel behandeltem Holz und PVC kann das Kupfer die Dioxinbildung katalysieren [STEPHAN, 1994]. In Feuerungsanlagen mit einer Nennwärmeleistung unter 50 kW, die nach der 1. Bundesimmissionsschutzverordnung (1. BImSchV) genehmigt sind, dürfen nur naturbelassene Holzabfälle verwertet werden. Für die Verbrennung von belastetem Altholz gelten die Bestimmungen der 17. BImSchV bzw. der 4. BImSchV. Ab

einer Nennwärmeleistung von 50 kW und unter 1 MW dürfen auch Holzabfälle verbrannt werden, die verleimtes, beschichtetes, lackiertes oder gestrichenes Altholz umfassen, sowie sonstiges behandeltes Altholz ohne halogenierte Verbindungen in der Beschichtung und ohne Holzschutzmittel (Nr. 1.2 der 4. BImSchV). In Feuerungsanlagen, die nach Nr. 1.3 der 4. BImSchV genehmigt sind, darf zusätzlich Altholz verbrannt werden, das halogenorganische Verbindungen in der Beschichtung enthält, aber frei von Holzschutzmitteln ist. Genügt die Feuerungsanlage der 17. BImSchV ist darin auch eine Verwertung von mit Holzschutzmitteln belastetem Altholz möglich. Auf Grund des für die Verbrennung von belastetem Altholz hohen technischen Aufwandes entstehen dabei je Tonne Altholz Entsorgungskosten (Stand: 1997) zwischen 25,- € (Feinfraktion) und 175,- € (unzerkleinert), während sich mit unbehandeltem Altholz Erlöse zwischen 5,- € (Grobfraktion) und 30,- € (Feinfraktion) erzielen lassen [BUERMANN et al., 1997].

Auch nur 15 % der in den USA anfallenden belasteten Schwellen und Masten werden verbrannt, 65 % von ihnen werden weiterverwendet und die restlichen 20 % werden deponiert. Durch die entstehenden Kosten für Transport und Verbrennung ist eine Deponierung der Schwellen teilweise kostengünstiger als ihre Verbrennung [ANONYMUS, 1997].

Abgesehen von der geringen Akzeptanz der Abfallverbrennung bei der Bevölkerung ist zur Zeit die Verbrennungskapazität für Abfälle, vom Hausmüll bis zum besonders überwachungsbedürftigen Abfall, eine knappe und damit wertvolle Ressource, die für jene Stoffe vorbehalten bleiben sollte, deren anderweitige Verwertung oder Entsorgung entweder unmöglich oder sehr problematisch ist [KLASSERT, 1994]. So beklagen zwar zur Zeit die Betreiber von Müllverbrennungsanlagen die geringe Müllzuweisung durch die entsorgungspflichtigen Körperschaften [ANONYMUS, 1999a], da diese gegenwärtig ihren Müll kostengünstig auf Deponien entsorgen können, für eine thermische Verwertung des gesamten Müllaufkommens fehlt in Deutschland jedoch die Kapazität. Dies wird auch durch Abb. 7 unterstrichen. Die Kapazität der zur Zeit in Deutschland in Betrieb bzw. im Bau befindlichen Müllverbrennungsanlagen beträgt 14,52 Mio. t/a. Das durchschnittliche Müllaufkommen im Jahr 1994 betrug je Einwohner 413,99 kg, dies entspricht einer Gesamtmenge von 30,76 Mio. t. Auch bei der optimistischen Prognose, die für das Jahr 2005 von einer Senkung des durchschnittlichen Müllaufkommens je Einwohner auf 267,65 kg ausgeht, fehlt zu diesem Zeitpunkt immer noch eine Verbrennungskapazität von 8,99 Mio. t/a [BILLIGMANN und SCHULZ-ELLERMANN, 1997]. Bei Betrachtung der Planungszeiträume für derartige Projekte ist ersichtlich, dass die fehlende Verbrennungskapazität auch in der nächsten Zeit nicht geschaffen wird.

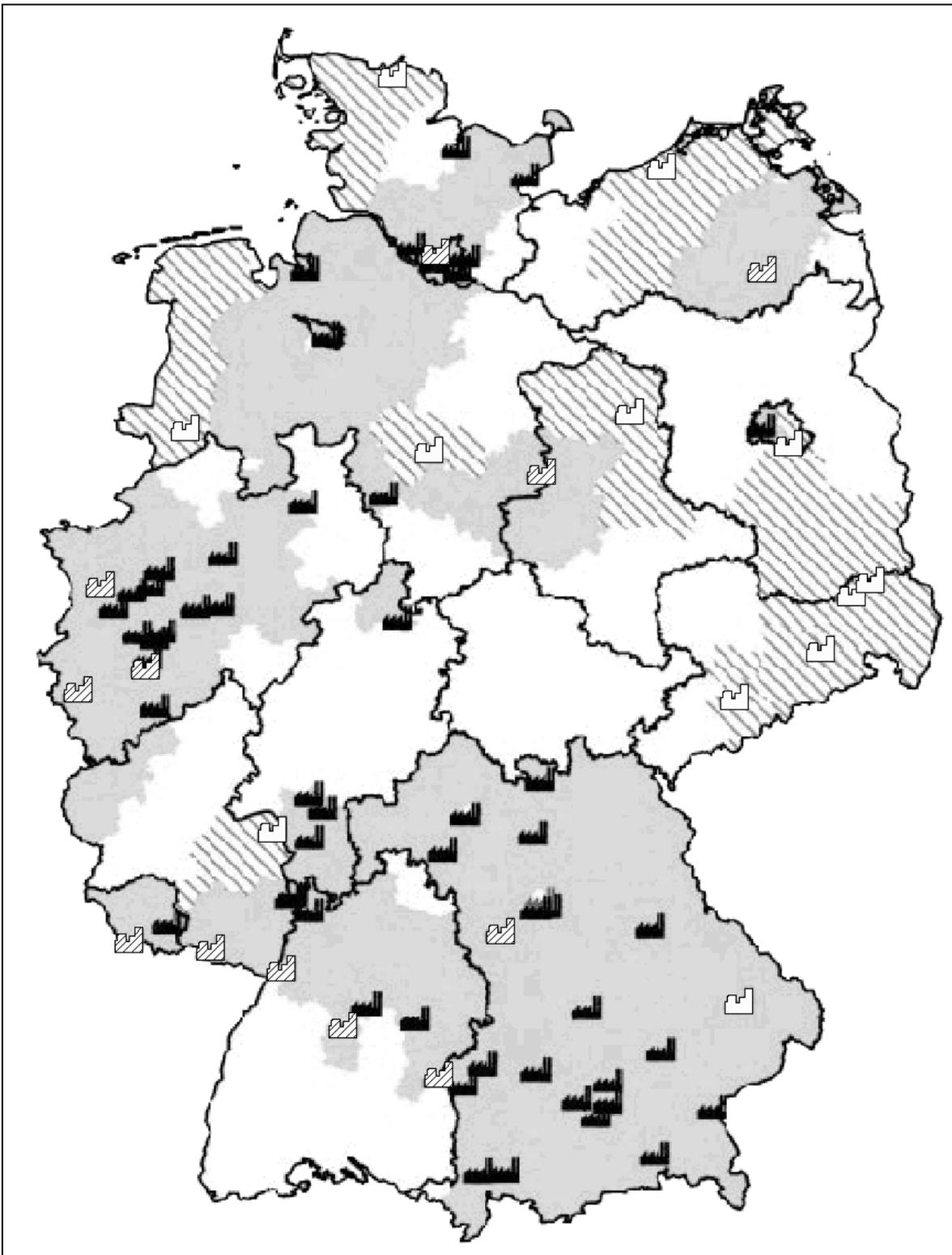


Abb. 7: Müllverbrennungsanlagen (MVA) in Deutschland (Stand 1997), graue Fläche: durch MVA abgedecktes Gebiet, schraffierte Fläche: überplantes Gebiet, schwarze Symbole: MVA in Betrieb, schraffierte Symbole: MVA in Bau, weiße Symbole: MVA in Planung [BILLIGMANN und SCHULZ-ELLERMANN, 1997]

### Stoffliche Verwertung

In den USA werden teilweise geschredderte Altschwellen mit Kunstharz als Bindemittel zu neuen Schwellen verarbeitet [KLASSERT, 1994]. Von ANONYMUS (1993) wird ein ähnliches Verfahren zur Verwertung von alten Spanplatten beschrieben. Die fein geschredderten

Platten werden mit biologischen Bindemitteln zu Granulaten verpresst, die als Styropor-Ersatz im Verpackungssektor eingesetzt werden können. An gleicher Stelle wird vorgeschlagen, aus diesem Produkt verrottbare Gefäße für die Pflanzenzucht herzustellen.

Verfahren zur Lösemittelextraktion der Schadstoffe aus dem Holz werden untersucht, eine technische Nutzung ist jedoch noch nicht bekannt [KLASSERT, 1994].

Die früher übliche Weiternutzung von Schwellen im Privatbereich, z. B. als Baumaterial für Gartenlauben, Ställe oder Zäune ist aus rechtlichen Gründen nicht mehr möglich. Die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV, 1993) untersagt in Deutschland die Verwendung teeröl-impregnierter Althölzer im Einwirkungsbereich von Privatpersonen.

Die Verwendung von geschreddertem Altholz im Garten- und Landschaftsbau ist eine Möglichkeit zur stofflichen Weiternutzung des Holzes. Vor dem Einsatz des Holzes, z. B. auf Rekultivierungsflächen des Braunkohlenbergbaus oder zum Schutz von Hanglagen vor Erosion, wird eine Verringerung des nun als Schadstoff angesehenen Holzschutzmittels angestrebt. Biologische Verfahren zur Reduzierung der Schadstoffbelastung können in kleinen Anlagen unweit vom Anfallort, in dessen Umgebung das behandelte Substrat im günstigstem Fall auch wieder nutzbringend eingesetzt wird, erfolgen und sind somit auch in Hinblick auf den Transportaufwand eine kostengünstige und umweltgerechte Alternative zu den bereits genannten Möglichkeiten der Altholzholzverwertung und -entsorgung.

Die Möglichkeit des Schadstoffabbaus in teerölbelastetem Holz durch Pilze wird von MAJCHERCZYK und HÜTERMANN (1998) und von KÜHNE und SCHWARZ (1997) beschrieben. Die in diesen Arbeiten dargestellten Versuche gehen jedoch nicht über den Technikumsmaßstab hinaus. Der biologische Schadstoffabbau in belastetem Holz ist Gegenstand der Verfahren von RINGPFEIL et al. (1994a, 1994b), CHMIELESKI und KUHNERT (1994) und FÜCHSEL (1997). Auch von verschiedenen Firmen, z. B. Preussag Noel (Darmstadt) oder Mibrag (Borna) werden biologische Entsorgungsverfahren als erfolgversprechend angesehen [MARUTZKY et al., 1993]. Zu den genannten Verfahren sind jedoch detaillierte Untersuchungen zur Kinetik des Schadstoffabbaus nicht bekannt und es fehlen Untersuchungen zum Einfluss der Milieubedingungen auf den Rotteprozess.

Möglichkeiten zur biologischen und chemisch-technischen Dekontamination von mit salzhaltigen Holzschutzmitteln belastetem Holz wurden von STEPHAN (1994) untersucht. Bei diesem Verfahren werden die Schutzsalze durch organische Säuren ausgewaschen. Diese Säure kann auch durch Festbettfermentation des Altholzes mit Pilzen produziert werden. Der Pilz *Antroidea vaillantii* bildet während des Holzabbaus hauptsächlich Oxalsäure. Die als Schutzsalzwirkstoffe eingesetzten Chromverbindungen können mit der Säure reagieren und werden in wasserlösliche Chromverbindungen überführt und ausgewaschen. Enthaltene Kupfer fällt als Kupferoxalat aus. Dieses kann mit wässriger Ammoniaklösung ausgewaschen werden.

Im Verfahren von AUERBACH et al. (1998) soll das zerkleinerte und von Störstoffen befreite Altholz zunächst durch verdünnte Schwefelsäure und Heißdampf in Cellulose und Lignin gespalten werden. Als Verwertungsmöglichkeit für das Lignin wird die Verbrennung vorgeschlagen, während die neutralisierte Celluloselösung zu Ethanol vergoren werden soll. Im Holz enthaltene Schadstoffe, insbesondere PAK, werden aufkonzentriert und entsorgt.

### **2.3 Mikrobieller Abbau von PAK**

PAK entstehen bei der Pyrolyse und unvollständigen Verbrennung vieler fossiler und anthropogener Substanzen. Da sie auch bei natürlichen Vorgängen, wie z. B. Waldbränden und Vulkanismus entstehen, sind sie ubiquitär verbreitet und es entstanden im Verlauf der Evolution Mikroorganismen, die zum Abbau von PAK befähigt sind. Der Abbau von PAK erfolgt über verschiedene Wege und Mechanismen die von der Struktur des jeweiligen Stoffes, vom Organismus und den herrschenden Umgebungsbedingungen abhängig sind. Zum mikrobiellen Abbau von PAK gibt es eine Reihe von Übersichtsarbeiten, z. B. CERNIGLIA und HEITKAMP (1989), CERNIGLIA (1992) und SUTHERLAND et al. (1995). Von vielen Autoren wird der mikrobielle PAK-Abbau nach den verschiedenen Wegen der initialen Oxidation unterschieden, er kann aber auch allgemeiner nach physiologischen Merkmalen unterschieden werden. KÄSTNER et al. (1993) unterscheidet die drei Typen des PAK-Abbaus: vollständige Mineralisierung, kometabolische Transformation und unspezifische radikalische Oxidation.

Die vollständige Mineralisierung erfolgt intrazellulär ohne Akkumulation von Metaboliten. Das Ringgerüst wird dabei vollständig abgebaut und als Hauptprodukt entsteht CO<sub>2</sub>. Der vollständige Abbau zu CO<sub>2</sub> ist theoretisch erst nach sehr langer Zeit abgeschlossen, da ein Teil des Kohlenstoffs auch in die Biomasse eingebaut wird und erst mineralisiert wird, wenn diese Zellen lysieren und als Substrat für andere Mikroorganismen dienen. Eine Zusammenfassung über die Abbauege verschiedener PAK gibt KÄSTNER et al. (1993). Bei dem darin beschriebenen Abbaueweg für Naphthalin wird die Oxidation durch Inkorporation eines Sauerstoffmoleküls in den aromatischen Ring eingeleitet. Die Reaktion wird von einem Multienzymkomplex (Naphthalin-Dioxygenase) katalysiert und führt zur Bildung von cis-1,2-Dihydroxy-Dihydronaphthalin. Das cis-dihydro-Diol-Derivat wird anschließend mit Hilfe einer cis-Naphthalin-Dehydrogenase zu 1,2-Dihydroxynaphthalin dehydriert. Unter Beteiligung einer Dioxygenase wird der Ring extradiol gespalten und es entsteht cis-2-Hydroxybenzoylpyruvat. Anschließend kommt es mit Hilfe einer Aldolase katalysierten Reaktion zur Bildung von Pyruvat und Salicylaldehyd. Nach Oxidation des Salicylaldehyds mündet der Naphthalin-Abbau über Salicylsäure, die durch eine Monooxygenase zu Brenzkathechin oxidiert wird, in den für einfache Aromaten wie Benzen bekannten Abbaueweg [GIBSON und SUBRAMANIAN, 1984].

Untersuchungen zum intrazellulären bakteriellen Abbau der 3-Ring-PAK Anthracen und Phenanthren zeigten für *Pseudomonas spp.* im wesentlichen ein gleiches Grundmuster des Abbauperlaufs wie bei Naphthalin, nämlich Bildung eines cis-Dihydrodiols → Dehydrierung zum Dihydroxy-derivat → extradiole Ringspaltung → Abspaltung von Pyruvat (= Elimination des ersten Ringrestes) → Abbau des 2-Ring-Gerüsts [KÄSTNER et al., 1993].

Viele Mikroorganismen, die nicht auf PAK als alleiniger Kohlenstoff- und Energiequelle wachsen können, sind bei Anwesenheit einer weiteren Kohlenstoffquelle zur Transformation von PAK befähigt. So werden viele PAK mit mehr als drei aromatischen Ringen bei Vorhandensein einer anderen Kohlenstoffquelle mikrobiell transformiert, während sie isoliert einem Abbau widerstehen. Die kometabolische Transformation von PAK erfolgt überwiegend intrazellulär. Bei der partiellen Oxidation des Ringgerüsts kommt es in der Regel zur Akkumulation leichtoxidierter Metabolite. Das Auftreten von CO<sub>2</sub> als Produkt ist möglich. Bei Bakterien ist der Initialschritt der kometabolischen Transformation in vielen Fällen ähnlich dem unter mineralisierenden Bedingungen, jedoch kommt es häufig nicht zur Ringspaltung. Pilze transformieren PAK häufig zu trans-Diolen. Unter Umständen kann durch die Transformation erst das kanzerogene Potential der PAK aktiviert werden. Die gebildeten Intermediate sind ähnlich den kanzerogenen und mutagenen Stoffen, die aus PAK in Säugerzellen gebildet werden. Sie unterscheiden sich aber in ihrer sterischen Konformation. Diese Produkte müssen nicht ebenfalls toxisch wirken. Vielmehr kann die Bildung wasserlöslicher Sulfat-, Glucuronid- und Glykosidkonjugate, die im Verlauf des weiteren Stoffwechsels aus der Zelle ausgeschieden werden können, einen Mechanismus zur Entgiftung des Organismus darstellen [POTHULURI et al., 1990].

Die unspezifische radikalische Oxidation wird durch die Eigenschaften des ligninolytischen Enzymsystems der Weißfäulepilze ermöglicht. Mit Hilfe des ligninolytischen Enzymsystems sind die Weißfäulepilze zum Abbau des Lignins befähigt. Auf Grund der makromolekularen Struktur und der Wasserunlöslichkeit kann der Abbau des Lignins nur über extrazelluläre Enzyme erfolgen. Mit diesen Enzymsystemen (Ligninperoxidasen, manganabhängigen Peroxidasen und Laccasen), deren Wirkungsmechanismen im Detail noch nicht vollständig aufgeklärt sind, sind die Pilze fähig, durch radikalkatalysierte Spaltungsreaktionen Lignin unspezifisch zu depolymerisieren [KÄSTNER, 1998]. Ein hypothetisches Schema über die extrazelluläre Oxidation und Humifizierung von PAK durch Weißfäulepilze zeigt FRITSCH (1995). Die darin gezeigten Peroxidasen benötigen zur Katalyse der oxidativen Spaltung von  $\beta$ -O-4-Etherbindungen und von C-C-Bindungen Wasserstoffperoxid, welches durch Oxidation von Glucose durch Glucoseoxidase zur Verfügung gestellt werden kann [Schlegel, 1992]. Das Wasserstoffperoxid ist das spezifische Substrat des Enzyms, das durch die Oxidation des katalytischen Zentrums des Enzyms dafür sorgt, dass dieses gegenüber organischen

Molekülen in seiner Umgebung in einen ausreichend oxidativen Zustand versetzt wird [KÄSTNER et al., 1993].

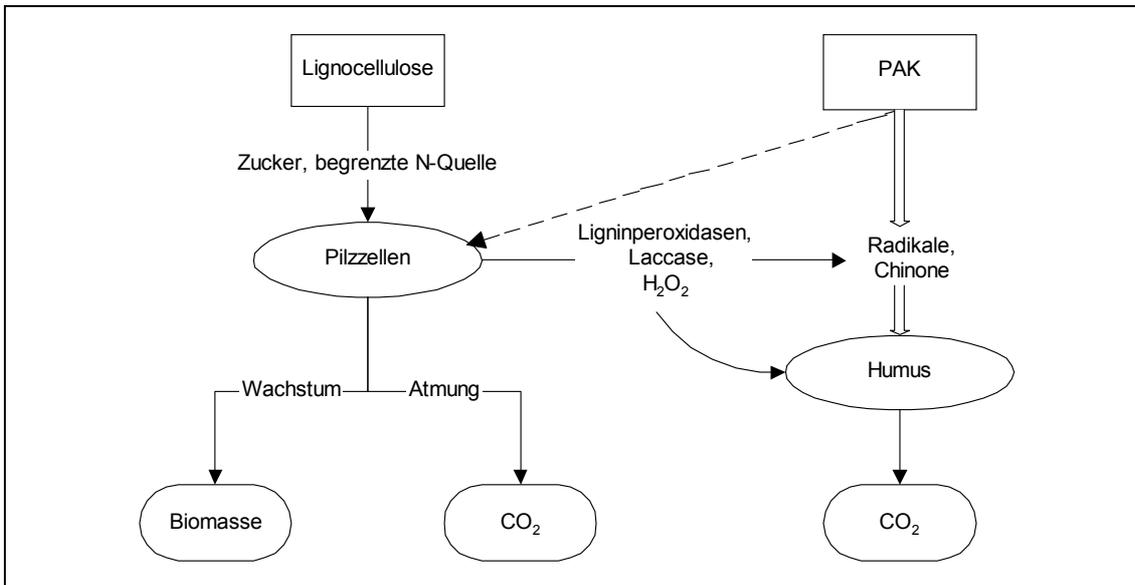


Abb. 8: Hypothetisches Schema über die extrazelluläre Oxidation und Humifizierung von PAK durch Weißfäulepilze [nach Fritsche, 1995]

Die ligninolytischen Enzyme sind jedoch nicht nur am Abbau des Lignins beteiligt, sondern sie katalysieren auch die Reaktionen zum Ligninaufbau. Bereits 1948 konnte FREUDENBERG Coniferylalkohol durch die in einem Extrakt aus *Agaricus campester* enthaltene Laccase polymerisieren [KRÜGER, 1976]. HOFRICHTER et al. (1999) beschreibt die durch Meerrettichperoxidase katalysierte Polymerisation von Coniferylalkohol zu einem „synthetischem Lignin“.

Auf Grund der Ähnlichkeit der Ligninstruktur mit PAK (Abb. 9), aber auch mit polychlorierten Biphenylen, können Weißfäulepilze auch, zumindest teilweise, durch unspezifische radikalische Oxidation Xenobiotika abbauen.

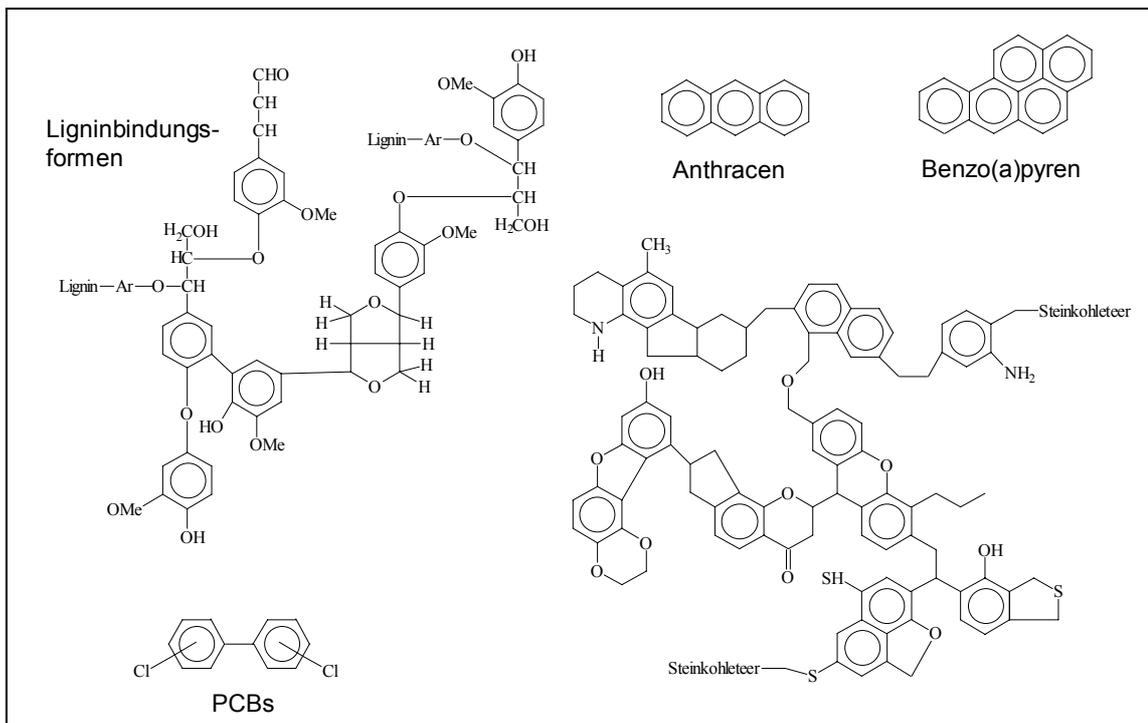


Abb. 9: Strukturvergleich von Lignin, Steinkohlenteer und verschiedenen Xenobiotika [ZEDDEL, 1993]

## 2.4 Festlegung von Schadstoffen in Huminstoffen

Die biotische Zersetzung des Lignins führt zu Makromolekülen mit einer erhöhten Zahl von funktionellen Gruppen, die im Verlauf der Humifizierung zu weiteren Interaktionen fähig sind. In diese Wechselbeziehungen können auch anthropogene Stoffe oder deren Umsetzungsprodukte mit Mikroorganismen einbezogen werden. Unterstützt können die chemischen Umsetzungen durch Photooxidation. Die Reaktionsprodukte sind im Normalfall mikrobiologisch weniger angreifbar, da die Bioverfügbarkeit der Einzelkomponenten erniedrigt worden ist.

Zur Charakterisierung des Humifizierungsprozesses wurden aus pragmatischen Gründen Einteilungen getroffen, von denen sich die Unterscheidung in

- Fulvinsäuren (Molmassen 250-2100 Dalton), Fraktion löslich in Säuren und Basen,
- Huminsäuren (HS) (Molmassen 1400-100000 Dalton), Fraktion löslich in Basen, mit Säuren ausfällbar
- Humine (Molmassen wie Huminsäuren, die Struktur ist jedoch komplexer), Fraktion unlöslich in Säuren und Basen

herausgebildet hat.

Es gab eine Vielzahl von Versuchen, die Struktur der Huminstoffe zu beschreiben. Die Eigenschaften der Huminsäuren, die für die Umsetzung mit niedermolekularen organischen Verbindungen wichtig sind, lassen sich am besten dadurch erklären, dass eine

dreidimensionale Matrixanordnung nach sterischen und energetischen Gegebenheiten erfolgt. Diese Anordnung kann durch äußere Einwirkungen wie z.B. Temperaturerhöhung, pH-Veränderungen, Interaktionen mit Wasser u. a. verändert werden. Die dreidimensionale Matrix besitzt Hohlräume, in die hinein kleinere Moleküle „hineinpassen“ können. Dadurch ist ein Schutz- oder Käfigeffekt erklärbar, der zu einem „Verschwinden“, d.h. der Unmöglichkeit eines analytischen Nachweises mit traditionellen Methoden, führen kann. Die Zahl und Art der funktionellen Gruppen, die Ausbildung hydrophiler und hydrophober Zonen ist verantwortlich für physikalische Eigenschaften wie für die Veränderung der Oberflächenspannung („Tensideigenschaften“). Die Einbeziehung von Kationen in die dreidimensionale Struktur bewirkt entscheidende Veränderungen der Eigenschaften. Insbesondere die Möglichkeiten eines Elektronentransfers durch Fe(III) – Fe(II) – Reaktionen unter Beteiligung des HS-Moleküles (Elektronen-shuttle) eröffnet neue Aspekte einer Huminstoff-Schadstoffwechselwirkung und der indirekten Beteiligung von Mikroorganismen z.B. an der Eisen(III)-reduktion.

Bei einer Wechselwirkung innerhalb des Huminstoffmoleküles und mit Fremdstoffen spielen Stickstoffverbindungen eine besondere Rolle. Die Art der Bindung (Amide, heterozyklisch, Azogruppen) ist entscheidend für die Stabilität der Bindung selbst.

Die HS sind aggregiert und bei hohem Wassergehalt kolloid. Die Aggregate selbst sind durch schwache Wechselwirkungen verbunden und können mechanisch getrennt werden.

Die HS besitzen eine hohe Lichtabsorption und erscheinen dadurch schwarz. Die Rolle chinoider Strukturen mit der Ausbildung von Elektronenresonanzen mag dafür verantwortlich sein. Die elektrische Leitfähigkeit liegt zwischen der von Halbleitern und isolierenden Stoffen.

Es beginnt sich durchzusetzen, von den Huminstoffen allgemein als refraktären (= schwer abbaubaren, persistenten) Substanzen zu sprechen.

Aus der Bodenkunde ist durch die Anwendung von Pestiziden und Herbiziden der Begriff der nicht extrahierbaren Reste (bound residues) bekannt geworden. Diesen Effekt kann man überall dort beobachten, wo in Böden und Sedimenten ein organischer Anteil vorhanden ist. Die Bildung von nicht extrahierbaren Resten hängt stark von den reaktiven Gruppen der niedermolekularen Verbindung ab. So bilden Verbindungen mit Carboxyl-, Hydroxyl-, Phosphat-, Nitro- und Aminogruppen leicht „bound residues“, chlorierte Verbindungen hingegen weniger. Bei der Untersuchung der Agrochemikalien war es von besonderem Interesse, ob sich kovalente Bindungen zur Matrix ausbilden. Durch <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass <sup>15</sup>N-markiertes Anilin in natürliche Huminstoffe kovalent eingebunden wurde. Dabei wurden Anilinhydrochinon, Anilinchinon, Anilide und N-Heterozyklen in diesem Prozess nachgewiesen.

Die allgemeine Betrachtung der Einlagerung auch anderer umweltrelevanter Verbindungen, wie z. B. PAK, fand zunehmendes Interesse unter dem Aspekt der Beständigkeit der gebildeten Assoziat. Von KÄSTNER (2000) liegt dazu eine zusammenfassende Darstellung vor.

Die Art der Bindung an die Matrix kann unterschieden werden nach Sorption, physikalischer Einlagerung in die Hohlräume und nach erwähnter kovalenter Bindung. Die Sorption ist reversibel und wird bewirkt durch van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbildung, Dipol-Dipol-Wechselwirkung, elektrostatische Wechselwirkungen, Liganden-Austausch und Charge-Transfer-Komplexe. Diese Kräfte können sich addieren und die Adsorptions-Desorptions-Hysterese von PAK in der organischen Bodenmatrix bewirken. Danach werden 30...50% der Ausgangssubstanz auch nach einigen Wochen nicht desorbiert. Die Einlagerung in Hohlräume der Huminstoff-Matrix-Struktur ist abhängig von hydrophilen-hydrophoben-Wechselwirkungen. Die stabilste Form ist die Bildung kovalenter Bindungen. Diese ist für PAK erst dann möglich, wenn eine Modifikation des inertesten Kohlenwasserstoffmoleküls stattgefunden hat. Dazu müssen die Bedingungen für mikrobiologische Startreaktionen gegeben sein, so z. B. Enzyminduktionen. Eine Unterscheidung im Fall der PAK zwischen sorbierten und gebundenen Molekülen ist durch Pyrolyse-GC-MS (thermische Zersetzung der Untersuchungssubstanz in einer Pyrolysezelle, der eine Gaschromatographie-Massenspektroskopie-Kopplung nachgeschaltet ist) möglich. PAK zeigen bei mikrobiologischen Reaktionen eine unvollständige Umsetzung, so dass immer ein bemerkenswerter Anteil der unumgesetzten Ausgangssubstanzen wieder extrahiert werden kann.

Die Stabilität der gebildeten Huminstoff-PAK-Komplexe ist von besonderer praktischer Relevanz. Huminstoffe selbst können ein geologisches Alter von mehreren tausend Jahren erreichen. Die schnell umsetzbare organische Bodenfraktion (aktiver Boden) erreicht 1...5 Jahre, die langsam zersetzbare Fraktion 20...40 Jahre. Es ist jedoch nicht möglich, aus dem zu erwartenden Turn Over der Huminstoffe auf die Beständigkeit der „bound residues“ zu schließen. RICHNOW et al. (1995, 1998) und KÄSTNER et al. (1999) arbeiteten mit <sup>14</sup>C-markiertem Anthracen in Boden und fanden nach dem vollständigen Auszehren des markierten Anthracens eine leichte kontinuierliche Mineralisation, jedoch keine Mobilisierung der Ausgangssubstanz. Alterungssimulation durch Zusatz von Huminstoffe zersetzenden Pilzen und mechanische Behandlung wie Einfrieren und Auftauen zeigten ebenfalls die Stabilität der „bound residues“. Es konnte sogar eine erhöhte Mineralisierung der Ausgangssubstanzen beobachtet werden, die mit Änderungen der Matrix-Struktur zusammenhängen könnte. Aus der organischen Matrix konnten mehr als 50 % der Ausgangssubstanzen mit der Huminsäurefraktion gefällt werden und waren durch organische Lösungsmittel nicht zu extrahieren. Die zitierten Autoren untersuchen den Abbau der gebundenen Reste (bis 340 Tage) und unterscheiden zwei Phasen des Abbaus. In der ersten erfolgt ein schneller Metabolismus der Ausgangsverbindungen, in der zweiten ein

langsamer Umsatz der gebundenen Reste. Es errechnen sich nach einer Kinetik 1. Ordnung eine Halbwertszeit von etwa 55 Tagen für Phase 1 und 720 Tagen für Phase 2. Diese Phasenunterscheidung ist nicht möglich beim Einsatz von gemischten PAK wie z.B. Teerölen.

Von praktischer Bedeutung z.B. für die Verwendung von belastetem Kompost für Rekultivierungen ist die eventuelle Aufnahme der gebundenen Reste durch Pflanzen. KÄSTNER und RICHNOW (2001) berichten über Pflanzenversuche mit Anthracen. Es wurden nur 0,002 % der im Wurzelbereich vorhandenen Aktivität ( $^{14}\text{C}$ -Anthracen – *Avena sativa*) bzw. 0,006 % (*Lepidium sativum*) durch die Pflanzen aufgenommen. Andere Autoren bestätigen die Größenordnung dieser Aussagen (Roggen 0,01 – 0,08 %, Soja Bohne 0,07 – 0,2 %). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass der gemessene Übergang in die Pflanze der Ausgangssubstanz zuzuordnen ist und nicht dem gebundenen Rückstand. Es wird geschlussfolgert, dass bei einer hohen Intensität der Humifikation und des Metabolismus der gemessene Transfer in die Pflanze geringer wird. Der Transfer zur Pflanze betrug 0,1 % der verbleibenden Aktivität nach mikrobieller Degradation der PAK im Vergleich zu 1 % Übergang bei Anwesenheit der Ausgangssubstanz.

## **2.5 Überblick über die Kompostierung**

### **2.5.1 Kompostierung von Grünschnitt- und Bioabfällen**

Die Mikrobiologie, der Verlauf des Rotteprozesses und die Verfahrensführung bei der Kompostierung von Biomüll, von Haushaltabfällen und von Klärschlamm ist in einer Reihe von Arbeiten untersucht [z. B. EPSTEIN, 1997; BECKMANN, 1990; KROGMANN, 1994; JÄGER, 1997; HAUG, 1993; MATHUR, 1991]. Zur Planung der Untersuchungen zum PAK-Abbau bei der Kompostierung von belastetem Holz wurde die Literatur zur Kompostierung ausgewertet. Die für die durchgeführten Untersuchungen relevanten Fakten werden in diesem Abschnitt zusammenfassend dargestellt.

Kompostierung ist der biologische Abbau von organischer Substanz unter kontrollierten aeroben Bedingungen [EPSTEIN, 1997]. Die Geschwindigkeit des Abbaus der organischen Substanz wird von einer Vielzahl von Milieufaktoren beeinflusst. Viele dieser Parameter stehen in enger Wechselbeziehung und werden zum einem durch die Tätigkeit der Mikroorganismen beeinflusst und üben zum anderen selbst Einfluss auf die Tätigkeit der Mikroorganismen aus. Von großem Einfluss auf den mikrobiellen Abbau der organischen Substanz sind der Sauerstoff- und Wassergehalt des Rottesubstrates. Weitere wichtige, die mikrobielle Aktivität und somit den Verlauf der Kompostierung beeinflussende Faktoren sind die Temperatur, der pH-Wert und die Versorgung mit Nährstoffen, besonders Kohlen-

stoff und Stickstoff. Kohlenstoff ist die prinzipielle Energiequelle für die meisten Mikroorganismen und Stickstoff ist notwendig als Baustein zur Proteinsynthese. Die sich vom Pflanzenbausteinen ableitenden Verbindungen sind Polymere (Kohlehydrate, Proteine, Lipide, Cellulose, Hemicellulosen, Lignine, Cutine, Suberine, Wachse). Durch die mikrobiellen Aktivitäten kommen von abgestorbenen Bakterien, Pilzen und eventuell Algen Zellwandbestandteile wie Mureine, Chitine und Melanine hinzu. Bei der Rotte von organischem Material fehlen die anorganischen Komponenten des Bodens, die den Mineralisierungsprozess durch Sorptions- und Phasengrenzprozesse stark beeinflussen. Der größte Teil der organischen Pflanzensubstanz wird depolymerisiert und wird mineralisiert oder dient dem Neuaufbau organischer Polymerverbindungen. Eine besondere Rolle nimmt das Lignin ein (Abschn. 2.1.1), das den Pflanzen mechanische Festigkeit gibt und gegen mikrobiellen Angriff schützt. Dementsprechend ist es gegen den Zersetzungsprozess während der Rotte besonders widerstandsfähig. Die mikrobielle Degradation des Ligninmoleküls ist möglich durch Radikalreaktionen. Die Ligninasen werden nahezu ausschließlich durch *Basidiomyceten* gebildet, mit Ausnahme einiger *Deuteromyceten*, *Fungi imperfecti*, *Actinomyceten* und Bakterien. Der enzymatische Angriff erfolgt an den Seitenketten zwischen C $\alpha$  und C $\beta$ -Atomen und auf den aromatischen Ring. Während des lignolytischen Zersetzungsprozesses bilden sich an den Bruchstücken Carboxylgruppen, deren relative Zunahme den Kompostierungsprozess begleitet. Es ist wichtig herauszustellen, dass die radikalische Oxidation des Lignins begleitet werden kann durch die Oxidation anderer persistenter, auch anthropogener Verbindungen. Diese Tatsache ist von besonderer Bedeutung für die Detoxifikation während des Humifizierungsprozesses.

Die Humifizierung ist auch ein wichtiger Prozess im Kohlenstoff- und Stickstoffkreislauf. Der durch niedere Temperaturen zeitlich eingeschränkte Zersetzungsprozess führt auf der nördlichen Halbkugel zu großen Kohlenstoffsinken (z.B. Torfbildung). In der Äquatorialzone hingegen verlaufen auch die lignolytischen Prozesse mit höherer Geschwindigkeit, so dass es kaum zu einer Anreicherung von organischer Substanz im Boden kommen kann.

### Temperatur

Bedingt durch die Wechselwirkungen zwischen der durch die mikrobielle Tätigkeit erzeugten Wärme, der damit verbundenen Temperaturerhöhung des Substrates, der Wärmeabgabe an die Umgebung und der Auswirkung der Substrattemperatur auf die Tätigkeit der Mikroorganismen verläuft die Kompostierung in charakteristischen Temperaturphasen (Abb. 10) [KUTZNER und JÄGER, 1994]:

- In der mesophilen Phase kommt eine Vielfalt von Bakterien und Pilzen zur Entwicklung, deren Wachstumsoptimum bei 20...40 °C liegt; ihnen fallen die am leichtesten abbaubaren Inhaltsstoffe „zum Opfer“ und infolge ihrer Stoffwechselfähigkeit erhöht

sich die Temperatur auf etwa 40...50 °C; dann stellen sie jedoch ihre Tätigkeit ein und ein großer Teil - sofern er nicht resistente Sporen bzw. Konidien bildet - stirbt ab.

- Mit einer geringfügigen Verzögerung, die in einer „Temperaturschulter“ zum Ausdruck kommt (oft allerdings nicht sehr deutlich ausgeprägt), beginnt die thermophile Phase, die bis zu Erreichen von etwa 75...80 °C anhält. Hier kommt es zu der Entwicklung eines breiten Spektrums von Bakterien und nur weniger Pilze, deren Temperaturmaximum jedoch meist bei 55...65 °C erreicht ist. Bei völliger Unterbindung der Wärmeableitung können 80 °C weit überschritten werden; in diesem Fall kann es zur Selbstentzündung des Materials kommen, die zwar bei Kompost sehr selten beobachtet wurde, häufig jedoch bei der Einbringung von ungenügend getrocknetem Heu.
- Je nach der Strategie der Kompostierung (Belüftung, Feuchte) sowie dem Ausgangsmaterial (d.h. Nährstoffvorrat) kann es nach Erreichen des Temperaturmaximums zur Ausbildung eines Temperaturplateaus bei 60...70 °C kommen, das mehrere Tage oder gar Wochen anhält; dieses ist häufig bei der Nachrotte von Bioabfällen in großen Mieten zu beobachten. In dieser Phase setzt die thermophile Mikroflora ihre Abbautätigkeit fort und führt damit zur Reifung des Komposts.
- In der Abkühlphase nehmen infolge Substraterschöpfung (oder auch Austrocknung) die mikrobiellen Aktivitäten der thermophilen Mikroflora ab und es kommt zu einer Wiederbesiedlung des Komposts durch mesophile Bakterien und Pilze, die entweder auf Grund von Sporen-/Konidienbildung die beiden vorangegangenen Phasen im Inneren des Kompostmaterials überlebt haben oder als vegetative Keime in den äußeren Zonen dem Temperaturstress entgangen sind. Auch diese Phase trägt noch zur „Reifung“ des Komposts bei, d.h. zu seiner völligen Stabilisierung.

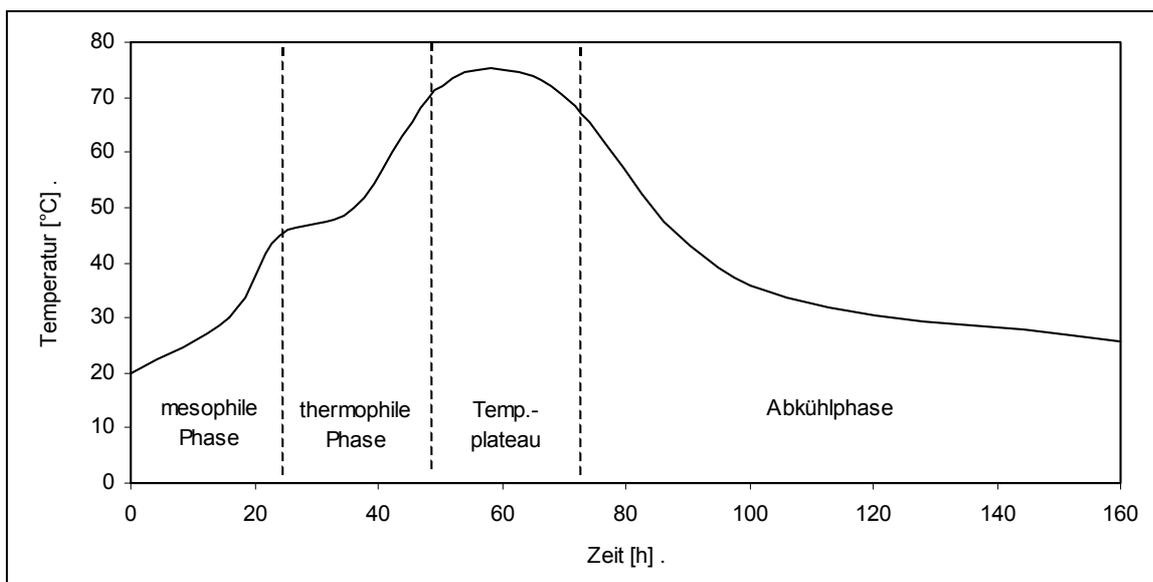


Abb. 10: Typischer Temperaturverlauf einer Kompostierung von Grünschnitt- und Bioabfall

In der Temperaturerhöhung der Rotte zeigt sich zum einen mikrobielle Aktivität, und zum anderen wird durch die Temperatur die Tätigkeit der Mikroorganismen angeregt. Von MACGREGOR et al. (1981) wurde der Rotteprozess zwischen Kompostmieten, bei denen der Temperaturverlauf nicht beeinflusst wurde, mit Mieten, bei denen die Temperatur durch Steuerung der Belüftung beeinflusst wurde, verglichen. Als Kompostmaterial diente ein Gemisch von Klärschlamm und Holz im Verhältnis 1:1,8 (w/v). Die Rotte, bei der durch Steuerung der Belüftung die Maximaltemperatur auf 45 °C begrenzt wurde, war durch eine robustere Mikroorganismenpopulation, höheren Sauerstoffverbrauch und Wärmeproduktion sowie durch schnellere Austrocknung des Materials gegenüber einer Rotte gekennzeichnet, die unregelmäßig eine Maximaltemperatur von über 70 °C erreichte.

VIEL et al. (1987) beschreiben bei der gemeinsamen Kompostierung von Klärschlamm (32 %), Flotationsschaum (8 %) und Pappelsägespänen (60 %) drei Phasen des Zusammenhangs zwischen Temperatur und mikrobieller Tätigkeit: Zwischen einer Temperatur von 55 °C und 60 °C stieg der O<sub>2</sub>-Verbrauch linear von 1,7 l auf 2,0 l je Stunde und kg Trockensubstanz. Zwischen 60 °C und 70 °C war das Optimum des O<sub>2</sub>-Verbrauchs, die durchschnittliche Verbrauchsrate lag bei 2,0...2,3 l je Stunde und kg Trockensubstanz und bei Temperaturen zwischen 70 °C und 76 °C wurde die mikrobielle Tätigkeit deutlich gehemmt, die durchschnittliche Verbrauchsrate lag bei 1,6...1,8 l je Stunde und kg Trockensubstanz.

SULER und FINSTEIN (1977) fanden bei der Kompostierung eines Gemisches aus Speiseabfällen und geschreddertem Papier die maximale CO<sub>2</sub>-Produktion im Bereich von 56...60 °C und die submaximale CO<sub>2</sub>-Produktion bei 64 °C. STROM (1985) beschreibt bei der Untersuchung von Kompostmieten die höchsten Mikroorganismenzahlen bei einer Temperatur über 42 °C (Tab. 4).

Tab. 4: Mikroorganismendichte in Kompostmieten in Abhängigkeit von der Temperatur [STROM, 1985]

Temperatur [°C]	>35	>42	55	66
Mikroorganismen / g Kompost	$3,9 \cdot 10^8$	$74 \cdot 10^8$	$0,89 \cdot 10^8$	$0,34 \cdot 10^8$

Die beschriebenen Beispiele zeigen, dass die maximale mikrobielle Aktivität nicht bei der im Rotteverlauf maximal erreichbaren Temperatur liegt. Das Temperaturoptimum ist substratabhängig und entspricht dem Temperaturoptimum der das Substrat bevorzugt verwendenden Mikroorganismen (Tab. 5).

Tab. 5: Temperaturoptima während der Kompostierung in Abhängigkeit vom Substrat und der Versuchsanlage [KROGMANN, 1994]

Temperaturoptimum	Substrat	Versuchseinrichtung	Quelle
40 °C	Vorgerottete Siedlungsabfälle	Labormaßstab, isothermales System, 0,5 l-Erlenmeyerkolben	JERIS und REGAN (1973)
48 °C	Zeitungspapier	Labormaßstab, isothermales System, ca. 40 l-Reaktoren, 0,5 l-Erlenmeyerkolben	JERIS und REGAN (1973)
45...55 °C	Primärschlamm, Holzhäcksel, recycelter Kompost, Stroh	Miete mit 250 t, aktiv belüftet, Temperaturkontrolle	MCKINLEY et al. (1985)
56...60 °C	Küchenabfälle, Zeitungspapier und vorgerottete Küchenabfälle und Zeitungen	Labormaßstab, isothermales System, ca. 1 l-Glasreaktoren,	SULER und FINSTEIN (1977)
58 °C	Frischkompost (zerkleinert und getrocknet) nach zwei Tagen Turmrotte	Labormaßstab, isothermales System, WARBURG-Apparatur	NIESE (1959)
< 60 °C	Siedlungsabfälle  Primärschlamm, teilweise stabilisierter Faulschlamm, Holzhäcksel Frischschlamm, recycelter Kompost Kompost zur Pilzanzucht, sehr feucht	Labormaßstab, isothermales System, ca. 40 l-Reaktoren, 0,5 l-Erlenmeyerkolben Mieten mit 6...18 t, aktiv belüftet, Rutgers und Beltsville Prozess Labormaßstab, Reaktor  Mieten, unbelüftet, Umsetzung	JERIS und REGAN (1973)  MACGREGOR et al. (1981)  NAKASAKI et al. (1985)  MILLER et al. (1989)
60...70 °C	Mischung aus Faulschlamm, Flotationsschaum und Sägespänen	Labormaßstab, adiabatisches System (isoliert, nicht beheizt), Temperaturkontrolle	VIEL et al. (1987)
71 °C	Modellmüll aus Küchenabfällen		SCHULZE (1961)

Als Temperaturoptimum für den Schadstoffabbau in Böden geben HUPE et al. (1995) 30 °C, BOSSERT und BARTHA (1984) 20...40 °C und FILIP (1990) 25...40 °C an. KOHRING et al. (1995) zeigen den schnellsten Abbau von Fluoren und Fluoranthen durch aus Sanierungsmieten isolierte Reinkulturen in einem Temperaturbereich von 22...34 °C, während bei einer Temperatur von 40 °C kein PAK-Abbau mehr beobachtet wurde (Abb. 11). Von WAGENFÜHR (1988) wird für die Hackschnitzelfermentation mit den Weißfäulepilz *Trametes versicolor* als optimale Temperatur 26 °C und für *Pleurotus ostreatus* 27 °C angegeben.

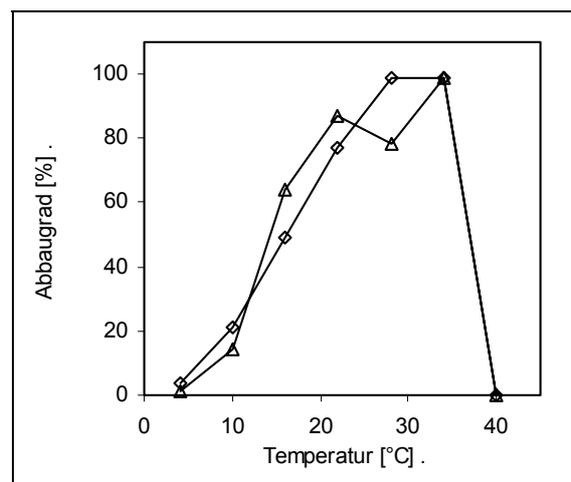


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit des Abbaus von Fluoren (◇) und Fluoranthen (△) in 50 Tagen [KOHRING et al., 1995]

### Feuchtigkeit

Die Versorgung mit Nährstoffen und das Wachstum der Mikroorganismen ist nur in wässrigen Medium möglich. Das bedeutet, die Oberfläche

des abzubauenen Substrates muss vom Wasser umhüllt sein. Der minimale Wassergehalt der Rotte ist dabei abhängig vom Bedarf der Mikroorganismen, der maximal mögliche Wassergehalt wird durch die Konkurrenz zwischen Luft und Wasser in den Poren des Rottegutes bestimmt. Bei zu hohem Wassergehalt ist eine ausreichende Sauerstoffversorgung nicht mehr gewährleistet, da die Luft nicht mehr zu allen Stellen der Rotte gelangt. Die optimale Feuchte ist abhängig vom Verhältnis der mineralischen zu den organischen Stoffen in der Rotte. Sie kann um so höher sein, je höher der organische Anteil des Kompostmaterials ist [THOMÉ-KOZMIENSKY, 1995]. Bakterien benötigen im allgemeinen höhere Feuchten als Pilze [KUTZNER und JÄGER, 1994].

Der absolute Wassergehalt stellt bei der Beurteilung der Rottebedingungen nur einen groben Anhaltspunkt dar, da nur das Wasser in den Kapillaren und der Oberflächenfilm auf dem Rottegut für die Mikroorganismen frei verfügbar ist [KUTZNER und JÄGER, 1994]. Das osmotisch im Rottegut gebundene Quellwasser, der Wasserdampf in der Rotte und das Sickerwasser wird bei der Bestimmung des Wassergehaltes mit berücksichtigt, ist aber nicht für die Mikroorganismen verfügbar und nimmt somit keinen unmittelbaren Einfluss auf ihre Tätigkeit. Besser lassen sich die Feuchte und die daraus resultierenden Bedingungen für das Wachstum von Mikroorganismen durch die Wasseraktivität ( $a_w$ -Wert) charakterisieren [KROGMANN, 1994; KUTZNER und JÄGER, 1994; SCHLEGEL, 1992]. Die Wasseraktivität ist das Verhältnis zwischen dem Dampfdruck über einer Substanz oder Lösung zum Dampfdruck über reinem Wasser. Sie kann bestimmt werden durch Messung der relativen Luftfeuchte, die sich in einem geschlossenen Gefäß über dem Substrat einstellt. Die Wasseraktivität ist bei gleicher absoluter Feuchte vom Material abhängig. Sie sollte bei der Kompostierung mindestens 0,94 betragen [KROGMANN, 1994].

Verschiedentlich wird auch die Feuchtigkeit in Relation zur maximalen Wasserhaltekapazität ( $WK_{max}$ ) angegeben [GALLENKEMPER et al., 1993; HUPE et al., 1995]. Die maximale Wasserhaltekapazität ist vom Kompostmaterial abhängig und ändert sich während des Rotteverlaufs. Bei Untersuchungen zum Vergleich zwischen Selbsterhitzung und Atmungsaktivität von Kompostmaterial wurden von GALLENKEMPER et al. (1993) für die Selbsterhitzung eine Feuchteoptimum von 25...40 %  $WK_{max}$  und für die Atmungsaktivität eine Optimum von 50...80 %  $WK_{max}$  ermittelt. Diese Differenzen lassen sich auf die unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückführen. Bei geringerer Gutfeuchte können höhere Maximaltemperaturen auftreten, da weniger Energie zum erwärmen des Wasser benötigt wird. Als günstig wird von GALLENKEMPER et al. (1993) eine Feuchte des Kompostmaterials von 50 %  $WK_{max}$  angesehen.

Tab. 6: Wassergehalt bei der Kompostierung

Feuchte	Substrat	Quelle
opt. H <sub>2</sub> O: 40...60 % (w) max. H <sub>2</sub> O: 70 % (w)	Müllkompost	BIDLINGMAIER, 1983
min. H <sub>2</sub> O: 25 % (w) max. H <sub>2</sub> O: 70 % (w) opt. H <sub>2</sub> O: 55...65 % (w)	Müllkompost	CHRIST, 1993
50 % WK <sub>max</sub>	Bioabfallkompost	GALLENKEMPER et al., 1993
50...80 % WK <sub>max</sub>	Boden	HARDER und HÖPNER, 1991
55...65 % WK <sub>max</sub> 45...55 % WK <sub>max</sub>	statische Rotte, Boden dynamische Rotte, Boden	HUPE et al., 1995
min. H <sub>2</sub> O: 20 % (w) min. H <sub>2</sub> O: 0,94 a <sub>w</sub>	Bioabfallkompost	KROGMANN, 1994
min. H <sub>2</sub> O: 30...35 % (w) max. H <sub>2</sub> O: 74...90 % (w) max. H <sub>2</sub> O: 75...85 % (w) max. H <sub>2</sub> O: 55...65 % (w) max. H <sub>2</sub> O: 50...55 % (w)	Sägemehl, Hackschnitzel, Rinde Stroh Papier, Müll Küchenabfälle, Rassenschnitt	KUTZNER und JÄGER, 1994
22...76 % (w)	Holz/Klärschlamm	MACGREGOR et al., 1981
65 % (w)	Baumrinde	MEINKEN, 1985
50...60 % (w)	Holz	STEPHAN, 1994
min. H <sub>2</sub> O: 30 % (w) opt. H <sub>2</sub> O: 50 % (w)	Müll/Klärschlamm	THOMÉ-KOZMIENSKY, 1985

Eine Feuchte von 50...60 % (w) stellt sich im Holz, abhängig von Holzart und Vorbehandlung, nach 24-stündiger Wässerung ein [STEPHAN, 1994].

Bei der Hackschnitzelfermentation mit dem Braunfäulepilz *Formitopsis pinicola* wurde von KÖRNER (1991) ab einer Holzfeuchte von 17 % (w) Wachstum festgestellt. In einem Bereich von 28...55 % (w) wurde kein Einfluss der Holzfeuchte auf das Wachstum des Pilzes beobachtet. Die Holzfeuchte kann sich aber auf die lag-Phase des Pilzes auswirken. So dauerte im zitierten Beispiel bei einer Feuchte von 33...44 % (w) die lag-Phase des Pilzes nur 0,5 Tage während sie in anderen Bereichen bis 2,0 Tage betrug. Für die Hackschnitzelfermentation mit den Weißfäulepilzen *Trametes versicolor* und *Pleurotus ostreatus* wird von WAGENFÜHR (1988) eine optimale Holzfeuchte von 40...60 % (w) angegeben.

Da nur ca. 10 % der produzierten Wärme zur Erwärmung der zur Belüftung eingetragenen Luft und die restlichen 90 % zur Verdunstung des Wassers genutzt werden lässt sich an der Abnahme der Feuchtigkeit auch auf den Rottefortschritt schließen [MACGREGOR et al., 1981]. Die Beeinflussung des Wassergehaltes des Kompostmaterials ist neben der Regelung der Rottetemperatur ein wichtiger Aspekt zur zügigen Erlangung befriedigender Kompostqualitäten (Abb. 12).

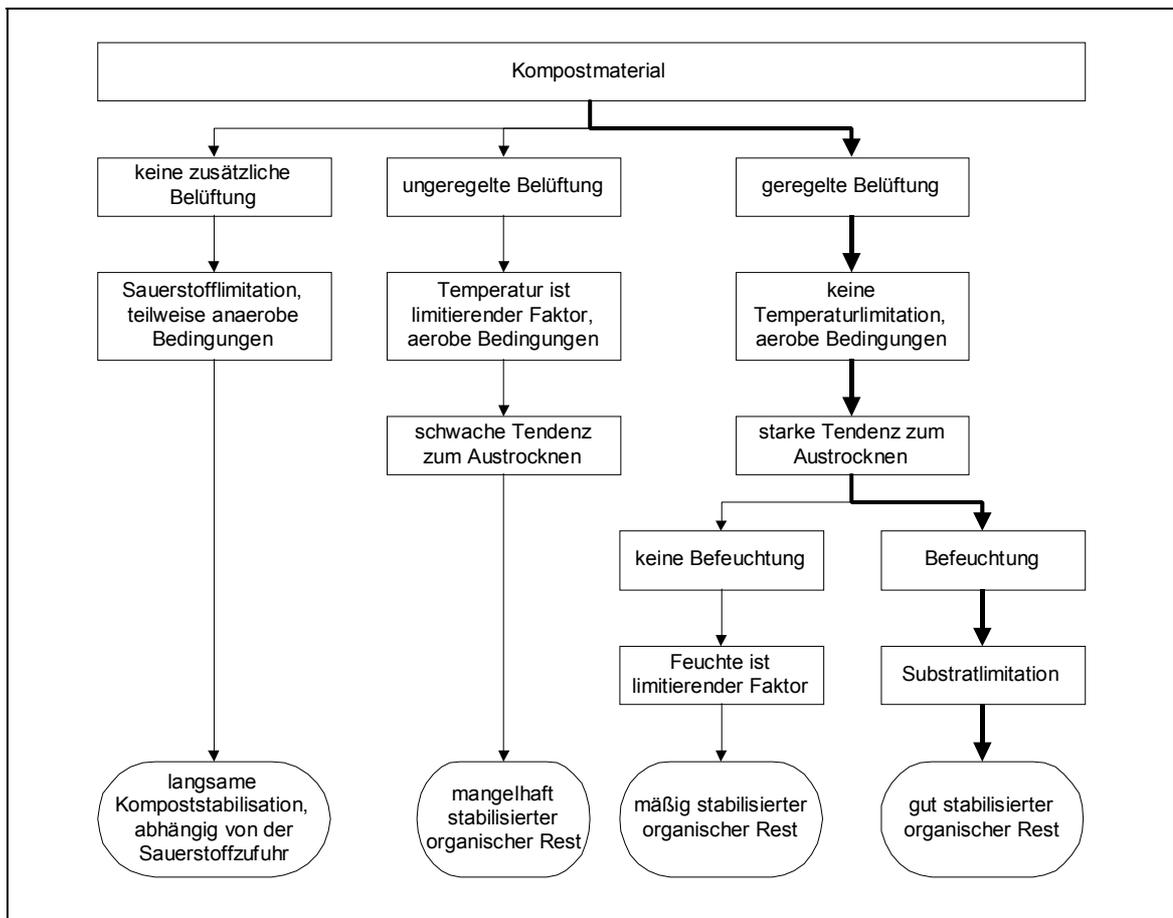


Abb. 12: Einfluss verschiedener Kompostierungsstrategien auf die biologische Aktivität [FINSTEIN et al., 1986]

## Belüftung

Durch die Belüftung der Rotte sollen die Mikroorganismen mit ausreichend Sauerstoff versorgt werden, es wird die bei der Oxidation der organischen Substanz entstehende Wärme abgeführt und durch Wasseraufnahme der Luft wird das Substrat getrocknet.

Den Einfluss verschiedener Belüftungsmethoden auf den Rotteverlauf bei der Kompostierung von landwirtschaftlichen Abfällen untersuchten FERNANDES und SARTAJ (1997). Sie verglichen an Kompostmieten mit einem Volumen von 5 m<sup>3</sup> die Belüftungsmethoden natürliche Belüftung, passive Belüftung und Zwangsbelüftung. Bei der natürlichen Belüftung erfolgt die Sauerstoffversorgung der Rotte durch Diffusion von Luft in den Mietenkörper und der Sauerstofftransport innerhalb der Rotte erfolgt durch thermischen Auftrieb. Die passive Belüftung ist ähnlich der natürlichen Belüftung, jedoch wird hier durch in den Mietenkörper eingebaute perforierte Röhren die Sauerstoffaufnahme erleichtert. Bei der Zwangsbelüftung wird durch in den Mieten eingebaute perforierte Röhren oder durch einen perforierten Boden Luft in die Mieten gepresst bzw. durch sie hindurchgesaugt. Die Sauerstoffversorgung durch passive Belüftung war in den Untersuchungen von FERNANDES und SARTAJ (1997) ähnlich wie bei der Zwangsbelüftung, die passive Belüftung hat jedoch gegenüber der Zwangsbelüftung den Vorteil, dass keine zusätzliche Ener-

gie zur Belüftung benötigt wird. Bei der natürlichen Belüftung war die Sauerstoffkonzentration in der Miete zu Versuchsbeginn etwas geringer, dies hatte aber keinen signifikanten Einfluss auf den Rotteverlauf, so dass sich der fertige Kompost aus allen drei Verfahrensvarianten nicht wesentlich voneinander unterschied.

Eine weitere Methode zur Belüftung von Kompostmieten ist das Umsetzen. Die Häufigkeit des Umsetzens hat dabei einen großen Einfluss auf die bei der Kompostierung entstehenden Kosten. Der Einfluss der Umsetzhäufigkeit auf den Rotteverlauf wurde von MICHEL et al. (1996) untersucht. Dabei wurde zwischen einer Miete die in vier Wochen siebenmal umgesetzt wurde und einer Miete, die im selben Zeitraum nur einmal umgesetzt wurde, keine signifikante Beeinflussung des Abbaus der organischen Substanz und anderer Parameter festgestellt, jedoch erfolgte bei häufigem Umsetzen eine schnellere Zunahme der Schüttdichte. Die Ursache dafür ist die mit dem Umsetzen verbundene zusätzliche Zerkleinerung des Kompostmaterials.

Nach BIDLINGMAIER (1983) und KÖRNER (1991) soll die  $O_2$ -Konzentration in der Abluft nicht unter 10 % liegen. STROM et al. (1980) geben eine minimale  $O_2$ -Konzentration von 5 % an, bei einer Sauerstoffkonzentration von weniger als 2 % ist mit dem Auftreten von Geruchsbelastungen zu rechnen. Auch SULER und FINSTEIN (1977) geben eine  $O_2$ -Konzentration von 2 % als unzureichend an. Bei dieser Konzentration wird der Abbau gehemmt, während sich die mikrobielle Tätigkeit bei einer  $O_2$ -Konzentration zwischen 10...18 % nur unwesentlich unterscheidet. Nach FINSTEIN et al. (1986) ist in Abhängigkeit der Substratfeuchte eine minimale  $O_2$ -Konzentration in der Abluft von 5...10 % notwendig. SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL (1992) zeigen die Mineralisierung von in Boden eingebrachten Weizenstroh in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes der Bodenluft (Abb. 13). Daraus lässt sich interpolieren, dass bei  $O_2$ -Konzentrationen über 10 % die Mineralisierung nicht signifikant gehemmt wird.

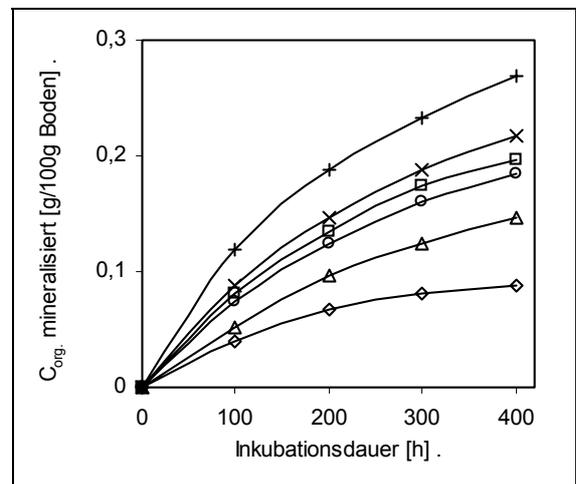


Abb. 13: Mineralisierung von in Boden eingebrachten Weizenstroh bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten der Bodenluft (+ 21 %  $O_2$ , × 5 %  $O_2$ , □ 2,5 %  $O_2$ , △ %  $O_2$ , ◇ 0 %  $O_2$ ) [SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1992]

Im allgemeinen wird zur Ableitung der Reaktionswärme und zur Trocknung des Substrates ein mehrfaches an Luft benötigt als zur  $O_2$ -Versorgung der Mikroorganismen notwendig ist, so dass bei einer kontrollierten Verfahrensführung nicht mit einer Sauerstofflimitation der mikrobiellen Tätigkeit gerechnet werden muss. So wird bei der kompletten Oxidation organischen Materials eine Energiemenge von 14000 kJ/kg Sauerstoff frei. Bei Zuluft mit einer Temperatur von 20 °C und 50 % relativer Luftfeuchte, die die Rotte wassergesättigt mit einer Temperatur von 60 °C verlässt, werden 38,7 kg trockene Luft zur Ableitung der

Reaktionswärme benötigt und nur 4,31 kg Luft zur Sauerstoffversorgung [FINSTEIN et al., 1986].

### pH-Wert

Die meisten Mikroorganismen wachsen am besten bei einem neutralen pH-Wert, wobei sich im alkalischen Milieu meist Bakterien und im sauren Milieu vorwiegend Pilze durchsetzen. Der pH-Wert von Pflanzen beträgt ungefähr 6, er wird bei der Lagerung von Pflanzenabfällen durch anaerobe Vorgänge gesenkt [KROGMANN, 1994]. Holz hat im allgemeinen einen pH-Wert von 5...6 [WAGENFÜHR, 1988].

Der pH-Wert des Kompostmaterials übt auf den Rotteverlauf einen wesentlichen Einfluss aus [FRICKE, 1990]. Für das Ausgangsmaterial der Kompostierung von Bioabfall und Hausmüll ist ein in gewissen Grenzen schwankender neutraler pH-Wert [GLATHE, 1985] bzw. ein leicht alkalisches Milieu am günstigsten [THOMÉ-KOZMIENSKY, 1985]. Durch Schaffung eines sauren Milieus kann die Dominanz holzzerstörender Pilze unterstützt werden [KÖRNER, 1994]. Als günstigen Bereich für den Schadstoffabbau in Böden wird von FILIP (1990) ein pH-Wert von 6...8, von DALYAN et al. (1991) ein pH-Wert von 6,5...8 und von HUPE et al. (1995) ein pH-Wert von 4,6...9,5 angegeben.

Ein Absinken des pH-Wertes bei der Kompostierung deutet auf die Bildung organischer Säuren und die Produktion von CO<sub>2</sub>. Während der Kompostierung steigt in der thermophilen Phase, bedingt durch den Abbau bzw. die Verflüchtigung organischer Säuren, der pH-Wert im allgemeinen an. In der Reifephase des Kompost sinkt dann durch Aufnahme von Ammonium und Nitrifikation der pH-Wert wieder. Bei leicht abbaubaren Substrat kann durch pH-Wert-Anhebung zu Beginn der Kompostierung der Temperaturanstieg in der Rotte beschleunigt werden. Der Abbau des Substrates führt in diesem Fall zur verstärkten Bildung organischer Säuren, die sonst die mikrobielle Tätigkeit inhibieren könnten. Durch ausreichende Belüftung wird weniger CO<sub>2</sub> in der Rotte angereichert woraus ein höherer pH-Wert resultiert als bei ungenügend belüfteten Rotten [KROGMANN, 1994].

Der Vergleich der pH-Wert-Änderung bei Rotten unterschiedlicher Maximaltemperatur zeigte bei der Rotte mit der höchsten mikrobiellen Aktivität (Temperatur 45 °C) einen schnelleren Anstieg als bei den anderen Rotten (55 °C und 65 °C), die durch eine geringere mikrobielle Aktivität gekennzeichnet waren [MACGREGOR et al., 1981]

Die Beeinflussung des pH-Wertes durch verschiedene Mikroorganismen beim mikrobiellen Abbau von Holz ist in Tab. 7 zusammengefasst [KÖRNER, 1994].

Tab. 7: Änderung des pH-Wertes von Holz durch verschiedene Mikroorganismen [KÖRNER, 1994]

<b>Braunfäulepilze</b>	starker Anstieg des pH-Wertes bis die Cellulose um etwa die Hälfte abgenommen hat
<b>Weißfäulepilze</b>	anfangs schwacher oder kein Anstieg des pH-Wertes, später Absinken
<b>Moderfäulepilze</b>	beständiges Absinken des pH-Wertes
<b>Bläuepilze</b>	schwaches Absinken des pH-Wertes
<b>bakterielles Faulen</b>	sehr langsamer Anstieg des pH-Wertes

## Nährstoffe

Nach Kohlen-, Sauer- und Wasserstoff steht Stickstoff bei der elementaren Zusammensetzung organischer Substanz an vierter Stelle. Das C/N-Verhältnis in der Biomasse beträgt 5...7. Da nur ca. 20 % des im Substrat vorhandenen Kohlenstoffs zum Aufbau neuer Biomasse verwendet wird und 80 % für die Energiegewinnung benötigt wird, beträgt das optimale C/N-Verhältnis bei der Kompostierung von Grün- und Bioabfall 25...35 [THOMÉ-KOZMIENSKY, 1985]. Für holziges Material wird ein C/N-Verhältnis von 35...40 empfohlen [KROGMANN, 1994].

Bei zu hohen C/N-Verhältnissen wird der Beginn der Rotte verzögert. Zur Reduzierung des C/N-Verhältnisses sind mehrere Lebenszyklen der Mikroorganismen notwendig. Der in die Biomasse eingebaute Stickstoff steht nach Absterben und Lyse der Zellen wieder zum Biomasseaufbau zur Verfügung, während ca.  $\frac{2}{3}$  des in die Zellen eingebauten Kohlenstoffs durch andere Mikroorganismen zu CO<sub>2</sub> veratmet wird. Bei zu engem C/N-Verhältnis steht zu wenig Kohlenstoff zum Aufbau von Aminosäuren zur Verfügung, so dass ein Teil des Stickstoffs als Ammoniak freigesetzt werden kann. Jedoch ist die Wachstumsrate der Mikroorganismen in diesem Fall höher, besonders bei der Klärschlammkompostierung [THOMÉ-KOZMIENSKY, 1985].

Von Bedeutung für den Rotteverlauf ist die Art der Stickstoffgabe. Von MEINKEN (1985) wurde bei der Kompostierung frischer Fichtenrinde Stickstoff in Form von Harnstoff, Ammoniumsulfat und Calciumnitrat zugegeben. Bei den Rotten, denen der Stickstoff in Form von Harnstoff zugegeben wurde, konnte ein schnellerer und höherer Temperaturanstieg beobachtet werden als bei den anderen Rotten. Nach zwei Wochen Kompostierungsdauer war die Rotte mit Harnstoff von einem dichten Pilzmyzel durchwachsen. Bei der Rotte mit Ammoniumsulfat wurde nach dieser Zeit nur wenig Pilzmyzel festgestellt und in der Rotte mit Calciumnitrat war überhaupt kein Myzel feststellbar. Die Abb. 14 zeigt den Einfluss von Stickstoffkonzentration und Bindungsform auf den Sauerstoffverbrauch bei der Kompostierung von Grünschnitt- und Bioabfall.

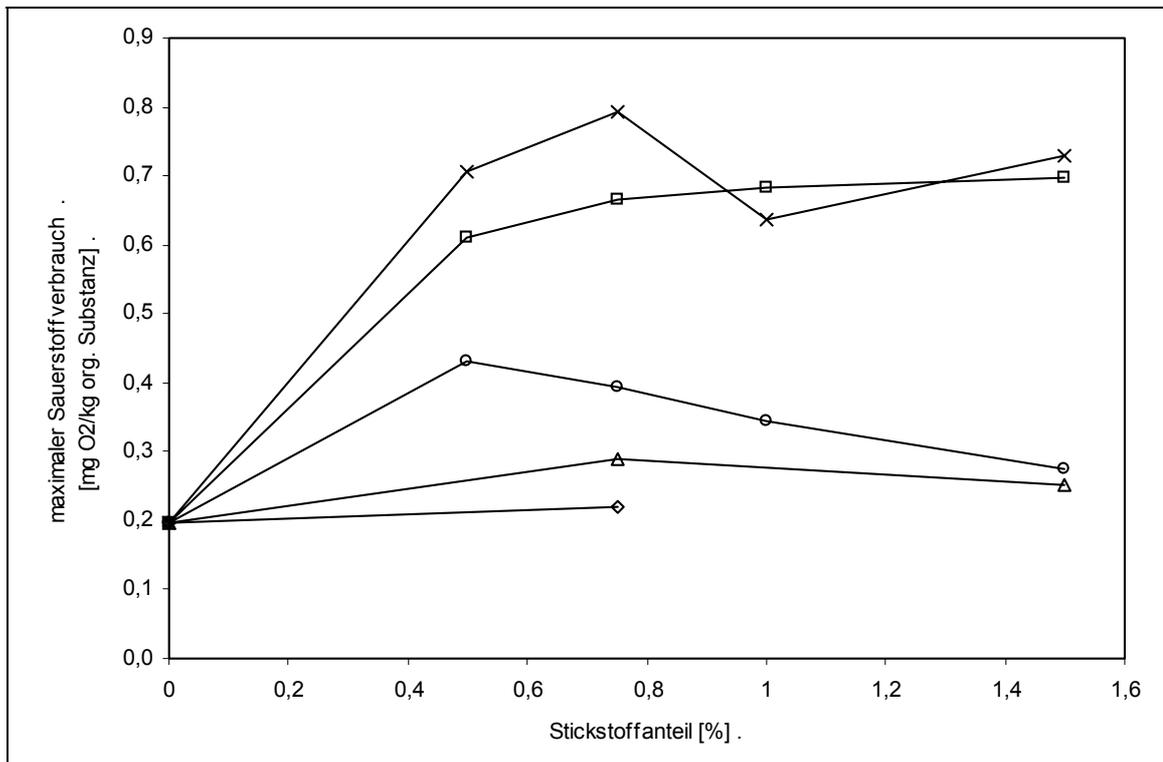


Abb. 14: Einfluss von Stickstoffkonzentration und Bindungsform auf den Sauerstoffverbrauch während der Kompostierung ( $\diamond$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\triangle$   $\text{KNO}_3$ ,  $\circ$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\square$   $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\times$   $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) [EPSTEIN, 1997]

Die Ausprägung des den PAK-Abbau durch unspezifische radikalische Oxydation ermöglichenden, ligninolytischen Enzymsystems wird bei einigen Weißfäulepilzen durch die Stickstoffkonzentration im Medium beeinflusst. Dazu gibt es jedoch uneinheitliche Angaben, die teilweise für den gleichen Pilz gegensätzliche Aussagen treffen. Zum Beispiel beschreiben LEATHAM und KIRK (1983) für *Phanerochaete chrysosporium* die Ausprägung des ligninolytischen Enzymsystems bei Stickstoffmangelbedingungen, während SRINIVASEN et al. (1995) für diesen Pilz die höchste Laccaseaktivität bei ausreichender Stickstoffversorgung beobachtet haben. Bei *Corioliopsis gallica* wurde von CALVO et al. (1998) die höchste Laccaseaktivität bei Stickstoffmangel gemessen. Für *Nematoloma forwardii* beschreiben HOFRICHTER und FRITSCHKE (1997) die höchste Laccaseaktivität bei ausreichender Stickstoffversorgung, während bei Stickstoffmangel die Aktivität aller drei ligninolytischen Enzyme gehemmt wurde.

### Substratstruktur

Die Substratstruktur beeinflusst den Rotteprozess auf verschiedene Weise. Durch die Struktur des Kompostmaterials muss die Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen, die Abführung des gebildeten  $\text{CO}_2$  sowie die Abführung der Reaktionswärme durch Sättigung der sich erwärmenden Zuluft mit Wasser gewährleistet sein [KUTZNER und JÄGER, 1994]. Von der Substratstruktur ist der Druckverlust in der Rotte und somit der zur Belüftung erforderliche Energieaufwand, einer der Kostenfaktoren bei der belüfteten Mietenkompostierung, abhängig.

Das Porenvolumen sollte 20...30 % (v) [KROGMANN, 1994; KUTZNER und JÄGER, 1994] bzw. 25...35 % (v) [CHRIST, 1993] der Rotte betragen. Nach CHRIST (1993) ist bei einem Porenvolumen von unter 25 % (v) keine ausreichende O<sub>2</sub>-Versorgung der Mikroorganismen mehr gewährleistet, während bei einem Porenvolumen von über 35 % (v) das Wasserhaltevermögen der Rotte sinkt, so dass eine unzureichende Versorgung mit Nährstoffen eintreten kann. Die von KÖRNER (1991) für die Hackschnitzelfermentation als optimal angegebene Schüttdichte von 170...190 kg/m<sup>3</sup> entspricht bei einer geschätzten Holzdichte von 450...800 kg/m<sup>3</sup> einem Porenvolumen von 58...79 % (v). Dieser hohe Wert ist durch die Form und Druckstabilität des Holzes begründet. Durch die hohe Wasserhaltekapazität des Holzes ist ein Wasser- und Nährstoffverlust nicht zu erwarten. Auch von STAHEL et al. (1987) wird für Holzschnitzel eine durchschnittliche Schüttdichte von 200 kg/m<sup>3</sup> angegeben.

Für die Porosität des Kompostmaterials, also die Größe der Zwischenräume und Luftkanäle in der Rotte, gilt es ein Optimum einzustellen. Durch möglichst kleine Partikel wird die den Mikroorganismen zur Verfügung stehende Oberfläche erhöht. Kleine Partikel können aber durch das auf sie drückende Gewicht soweit verdichtet werden, dass dadurch die Sauerstoffversorgung behindert wird. Bei holzigem Material ist noch bei einer Partikelgröße unter einem Zentimeter die Strukturstabilität gewährleistet. Bei Küchenabfällen sollten zur Sicherung der Substratstruktur die Partikel größer als 2,5...5 cm sein [KROGMANN, 1994]. Von KÖRNER (1994) wurde der Einfluss der Hackschnitzelgröße auf das Durchwachsen mit Braunfäulepilzmyzel untersucht. Dabei konnte für Holzhackschnitzel mit einer Länge von 20...30 mm und einer Breite von 4...10 mm kein Einfluss der Größe auf das Myzelwachstum nachgewiesen werden

## **2.5.2 Kompostierung von unbelastetem und belastetem Holz**

Bei der Klärschlamm- und Bioabfallkompostierung wird häufig geschreddertes Holz als Strukturbildner verwendet. Durch das Holz wird überschüssiges Wasser aus dem Substrat gebunden und das Porenvolumen der Rotte erhöht [HAUG, 1993; LAOS, 1998]. Der Holzanteil in der Rotte beträgt dabei meist 10...60 % (w).

Holz, welches als Oberflächenabdeckung im Garten- und Landschaftsbau verwendet wird, sollte aus verschiedenen Gründen vorher kompostiert werden. Beim Einbringen von unkompostiertem Holz in den Boden wird der leichtverwertbare Kohlenstoff der Cellulose und Polyose von den Mikroorganismen verwertet. Infolge des großen C/N-Verhältnisses im Holz wird auch der Stickstoff im Boden in die Biomasse eingebaut und ist somit für die Pflanzen nicht verfügbar. Dadurch wird das Pflanzenwachstum gehemmt und die Pflanzen sind anfälliger für Krankheiten. Einige Bodenmikroorganismen können bei Nährstofflimitation durch die Abgabe von Exoenzymen das Wachstum anderer Mikroorganismen, darunter auch von phytopathogenen Mikroorganismen hemmen. Durch den mit unkompo-

stierten Holz in den Boden eingebrachten leichtverwertbaren Kohlenstoff wird dieser Mechanismus blockiert und gleichzeitig das Wachstum von phytopathogenen Mikroorganismen gefördert. Ein dritter negativer Aspekt des Ausbringens unkompostierten Holzes in den Boden besteht in der Verknüpfung der Erhöhung der Wasserhaltekapazität des Bodens durch die eingebrachten Holzchips und dem Eintrag einer leichtverwertbaren Kohlenstoffquelle. Zu Beginn des Frühlings ist mit Holzchips supplementierter Boden fast bzw. ganz wassergesättigt und die Bodentemperatur steigt. Durch die feuchten und warmen Bedingungen werden besonders das Rhizom schädigende, phytopathogene Mikroorganismen bevorzugt [ANONYMUS, 1999b].

Eine Holz-Klärschlamm-Kompostierung, bei der die Entsorgung von Holz das hauptsächliche Prozessziel ist, beschreibt KOCH (1981). Holzabfälle der Forstwirtschaft wurden auf jeweils 300 m<sup>2</sup> Fläche zu Wällen von 2...3 m Breite und 1...1,5 m Höhe aufgeschichtet. Zur pH-Stabilisierung wurde 0,3...0,6 kg CaO oder Ca(OH)<sub>2</sub> je m<sup>2</sup> auf das Holz gegeben. Auf die Holzwälle wurde 30...50 l Klärschlamm (3...6 % Trockensubstanz) je m<sup>2</sup> verregnet. Dieser Klärschlamm wurde fast vollständig vom Holz adsorbiert. Nach einem Jahr war bis zu 70 % des Holzes verrottet und nach drei Jahren fast vollständig mineralisiert bzw. in Humus umgewandelt. Bei Holz, dem kein Klärschlamm zugegeben wurde, waren nach vier Jahren kaum Spuren von Verrottung zu finden. Während der Kompostierung erfolgte keine aktive Belüftung oder andere Einflussnahme.

Die Arbeiten von WAGENFÜHR (1988), KÖRNER (1991) und KÖRNER (1994) zählen nicht zur Kompostierung im engeren Sinne. Da man die Kompostierung als eine spezielle Art der Festbettfermentation auffassen kann, enthalten sie jedoch für die Altholzkompostierung interessante Aspekte. In diesen Arbeiten wurde die Wirkung von Braun- und Weißfäulepilzen zur Verbesserung der Eigenschaften des Holzes bei der Faserwerkstoffherstellung untersucht. Durch die Fermentation der Holzhackschnitzel mit diesen Pilzen kann der Energieaufwand beim Zerfasern um bis zu 40 % gesenkt werden. Weiterhin weisen die aus biotechnologisch behandeltem Holz hergestellten Faserplatten eine höhere Biegefestigkeit als Faserplatten aus unbehandeltem Holz auf.

Durch Kompostierung mit dem Einsatz von Weißfäulepilzen konnten MAJCHERCZYK und HÜTTERMANN (1998) mit PAK belastete Bahnschwellen und mit Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT),  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) und Pentachlorphenol (PCP) belastetes Holz in einem Zeitraum von 4...8 Wochen weitgehend dekontaminieren. Das zu dekontaminierende Holz wurde nach Zerkleinerung mit Kartoffelpülpe und Wasser vermischt und mit Weißfäulepilzen beimpft. Die Kartoffelpülpe unterstützte dabei als leicht zugängliches Substrat das Anwachsen der Pilze auf dem Holz. Durch die Pülpe wurden optimale Nährstoffbedingungen für die Weißfäulepilze geschaffen und gleichzeitig wurde das Wachstum der Begleitflora gehemmt, so dass sich die Pilze auch unter unsterilen Bedingungen durchsetzen können. Die Kompostierung wurde in geschlossenen Mieten oder Containern

durchgeführt. Als Vorteile dieses Verfahrens werden abwasserfreier Betrieb, niedriger Energieverbrauch und die mögliche weitgehende Mineralisierung des Holzes zu Wasser und CO<sub>2</sub> genannt. Der Einfluss von Belüftung, Temperatur, Substrat und Zuschlagstoffen ist für die Anwendung unter realistischen Bedingungen noch nicht hinreichend untersucht, um verlässliche Aussagen zum Betriebsverhalten dieses Verfahren treffen zu können. Untersuchungen zum Einfluss der Schadstoffkonzentration auf die Abbaurate zeigten dass bei unverdünnten Proben der Abbau der Schadstoffe schneller erfolgte als bei Proben die mit unbelastetem Holz verdünnt wurden. Der schnellere Abbau wird dadurch erklärt, dass die Schadstoffe in der gleichen Zeit bei der Verdünnung nicht so intensiv durch den Pilz angegriffen werden konnten wie bei den unverdünnten Proben.

In dem Verfahren von RINGPFEIL et al. (1994a) zur Kompostierung zerkleinerter teeröl-impregnierter Alt- und Resthölzer wird das zerkleinerte teeröl-impregnierte Alt- und Restholz mit Nährstoffen und einer Mikroorganismensuspension vermischt und belüftet. Die Animpfkonzentration der Mikroorganismensuspension liegt bei 1...2 kg / t. Das Verfahren kann als Boxen- und Mietenkompostierung durchgeführt werden. Im Verfahren von RINGPFEIL et al. (1994b) wird ein mit Holzschnitzel gefüllter Fermentor mit einem Fermentor verbunden, in dem eine Mikroorganismenkultur auf einer Teeröl-Nährstoffsuspension vermehrt wurde. Durch Perkolation der Flüssigkeit über das Holz sollen dem Holz verstärkt zum Teerölabbau befähigte Mikroorganismen zugeführt werden. Zum Ende des Prozesses wird das dekontaminierte Holz durch Waschen mit Wasser von den anhaftenden Mikroorganismen befreit. Das Waschwasser wird zum Ansetzen einer neuen Perkolatorfüllung verwendet.

Ebenfalls als Boxen- oder Mietenkompostierung ist das Verfahren von CHMIELESKI und KUHNERT (1994) anwendbar. Bei diesem Verfahren wird das geschredderte Holz mit Klärschlamm aus der Zuckerherstellung vermischt. Weitere Zuschlagstoffe können Laub, Reisig, Schilf, Stroh- oder Rasenschnitt sein. Als Inoculum dient 3...5 % Schwellen-Altkompost bzw. wird mit verschiedenen Mikroorganismen z. B. *Pseudomonas putida* oder *Flavobacterium rhodococcus* beimpft. Als Mischungsverhältnis zwischen teerölbelastetem geschreddertem Holz und den Zuschlagstoffen wird der Bereich von 1,5...2,33 empfohlen. Als Mietengröße wird eine Breite von 3,5...4,0 m und eine Höhe von 1,5...1,8 m angegeben. Die Miete wird mit Laub und Grünschnitt abgedeckt, um sie vor dem Austrocknen zu schützen.

In dem von FÜCHSEL (1997) als „Heißvergärung“ bezeichneten Verfahren wird die Alt-holzdekontamination mit der Verwertung von Gülle kombiniert. Das geschredderte schadstoffbelastete Holz wird in offenen wannenförmigen Behältern mit Gülle vermischt. Durch die Holzstruktur wird ein ausreichender Sauerstoffeintrag für die mikrobielle Verwertung der in der Gülle enthaltenen Kohlenstoffverbindungen ermöglicht. In einem Beispiel gibt FÜCHSEL (1997) für den Abbau einer Mineralölkohlenwasserstoffbelastung von 500 mg/kg

auf unter 10 mg/kg eine Zeit von 10 Tagen an. Eine Reduzierung der Belastung mit Halogenkohlenwasserstoffen von 100 mg/kg erfolgte nicht.

## 2.6 Kompostierung in Laboranlagen

Zur Untersuchung und Optimierung des Rotteprozesses werden Kompostierungen in Laboranlagen durchgeführt. Diese Laboranlagen entsprechen im wesentlichen drei Systemen [KROGMANN, 1994]:

- Adiabatisches System
- Isothermes System
- Physikalisches System

Bei einem adiabatischen System findet kein Wärmefluss über die Systemgrenze statt. Unter Versuchsbedingungen wird deshalb die Umgebungstemperatur entsprechend der Komposttemperatur geregelt. Die Zuluft wird ebenfalls auf die Komposttemperatur vorgewärmt und mit Wasser gesättigt. Dadurch sollen jegliche Energieverluste des Systems vermieden werden. Die Enthalpie der Zuluft entspricht zu jedem Zeitpunkt der Enthalpie der Abluft und im Rottegut bilden sich keine Temperaturgradienten. Da der Wassergehalt der Zu- und Abluft zu jedem Zeitpunkt konstant ist und während der Oxidation der organischen Substanz Wasser frei wird, steigt der Wassergehalt während des Rotteprozesses. Durch zu hohen Temperaturanstieg während des Rotteverlaufes wird die Mikroorganismenpopulation stark geschädigt bzw. wird der Rotteprozess beendet. Durch dieses Modell wird der erste Temperaturanstieg im Batch-System simuliert, eine Untersuchung des weiteren Rotteverlaufes ist nicht möglich. Da die Regelung der Umgebungs- und Zulufttemperatur steuerungstechnisch sehr aufwendig ist, kommt es beim praktischen Betrieb zu Energieverlusten des Systems.

Durch Abgabe der produzierten Wärmeenergie wird im isothermen System die Komposttemperatur konstant gehalten. Die Zuluft wird auf die festgelegte Temperatur erwärmt und wird mit Wasser gesättigt. Auch bei diesem System kommt es zu keiner Enthalpieänderung zwischen Zu- und Abluft. Im Rottegut bilden sich keine Temperaturgradienten und die Feuchtigkeit des Kompostmaterials steigt während des Rotteverlaufes. Der Rotteprozess lässt sich theoretisch bis zur vollständigen Mineralisierung der organischen Substanz führen. Ziel dieses Modells ist die Untersuchung der Kompostierung bei festgelegten Temperaturen.

Ein wichtiger Unterschied zwischen Laborkompostierung und realen Kompostmieten besteht im Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen. Durch das ungünstig hohe Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Laboranlage wird ein großer Teil der produzierten Wärme durch Wärmeleitung an die Umgebung abgegeben. Da nun nicht mehr ausreichend Wärme

zur Verdunstung des Wassers in der Rotte zur Verfügung steht wird in der Laboranlage das Kompostmaterial nicht wie in der realen Rotte getrocknet. In einer realen Rotte ist die Wasserverdunstung der Hauptmechanismus der Energieabgabe. Beim physikalischen System wird durch die Kombination von Isolation des Rottegefäßes und Regelung der Umgebungslufttemperatur die Energieabgabe des Systems durch Wärmeleitung minimiert. Die Umgebungstemperatur wird bei diesem Modell so geregelt, dass der Wärmestrom aus der Rotte über die Reaktorwand konstant ist. Die Folge ist eine höhere Temperatur in der Rotte, der eine höhere mikrobielle Aktivität und eine intensive Trocknung des Kompostmaterials durch die Verdunstung des Wassers folgt. Ein Teil der Energie wird auch durch Erwärmung der zugeführten Luft abgegeben, so dass sich entlang des Luftweges ein Temperaturgradient bildet. Auch dies ist typisch für reale Kompostmieten. Dieses Modell ist als Ausschnitt aus dem Kern einer Kompostmiete interpretierbar und erlaubt die Simulation des kompletten Rotteprozesses [HOGAN et al., 1989].

In Tab. 8 sind die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale der beschriebenen Modelle gegenübergestellt. Bestehende Laboranlagen sind meist Modifikationen dieser Systeme. Veränderungen der Kompostierungsanlage müssen beim Vergleich von Ergebnissen und der Maßstabsübertragung berücksichtigt werden.

Tab. 8: Charakterisierung von Laboranlagen zur Kompostierung [KROGMANN, 1994]

<b>Laboranlage</b>	<b>Adiabatisches System</b>	<b>Isothermes System</b>	<b>Physikalisches System</b>
Ziel	Simulierung des ersten Temperaturanstiegs	Simulierung der Kompostierung bei einer bestimmten Temperatur	Simulierung des gesamten Kompostierungsprozesses
Temperaturkontrolle des Reaktormantels	Nachfahren der Temperatur der Kompostmatrix	Thermostat mit fest eingestellter Temperatur	Nachfahren der Temperatur, so dass die Kompostmatrix in der Summe keine Energie über die Oberfläche abgibt
Konditionierung der Zuluft	Temperatur der Kompostmatrix, wassergesättigt	Temperatur der Kompostmatrix, wassergesättigt	Außentemperatur, wassergesättigt
Enthalpiedifferenz zwischen Zu- und Abluft	Vernachlässigbar	Vernachlässigbar	Hohe Differenzen vorhanden
Temperaturgradient in der Kompostmatrix	Nicht vorhanden	Nicht vorhanden	Vorhanden
Wassergehalt	Nimmt zu	Nimmt zu	Sinkt
Beendigung der mikrobiellen Aktivität	Durch zu hohe Temperatur	Durch Substraterschöpfung	Durch Wassermangel und/oder Substraterschöpfung

### **3 Material und Methoden**

Der in verschiedenen Gleichungen verwendete Verdünnungsfaktor  $K_D$  bezeichnet, um wie viel die jeweilige Probe verdünnt wurde. So bedeutet  $K_D = 10$ , die Probe wurde auf  $1/10$  der Ausgangskonzentration verdünnt.

Für die Reihenfolge der Indizes gilt: 1. Zielgröße, 2. Phase, 3. Zusatzinformation. Dabei kann ein bestimmter Index in einem Zusammenhang Zielgröße und in einem anderen Zusammenhang Phase sein. Sofern Eindeutigkeit vorliegt wurde auf die Angabe der Phase bzw. von Zusatzinformationen verzichtet.

#### **3.1 Holz**

##### **3.1.1 Unbelastetes Kiefernholz**

Die Versuche mit Modellcharakter, bei denen das Holz vorher mit PAK beladen wurde, erfolgten mit Kiefernholz.

Das Holz wurde zerspant vom HOLZWERK DAHLEN GMBH & CO. bezogen. Die Oberfläche einzelner Späne betrug ca.  $2 \dots 10 \text{ cm}^2$ . Vor dem Beladen mit PAK wurden die Holzspäne noch mal mit einem Schredder (2000 AXT, Fa. BOSCH, Deutschland) zerkleinert. Für die Versuche wurden nur die Späne verwendet, die ein Sieb mit einer Maschenweite von 5 mm passierten und von einem Sieb mit einer Maschenweite von 2 mm zurückgehalten wurden (Abb. 15).

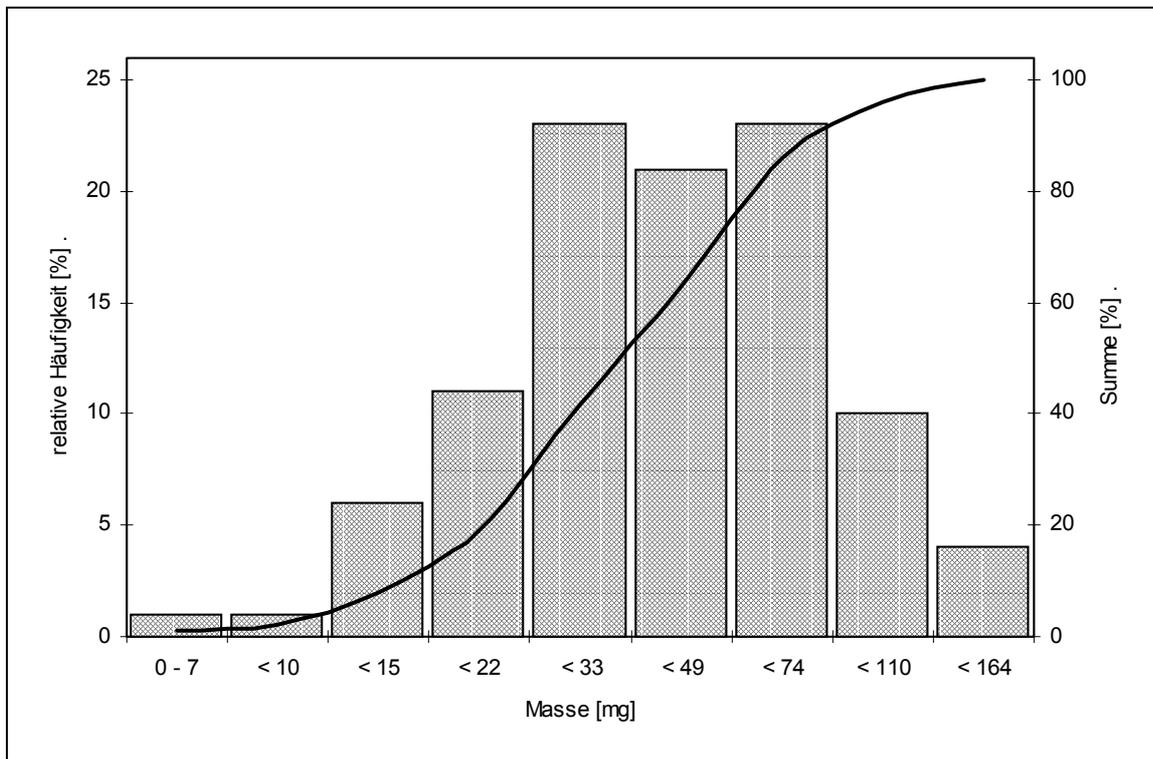


Abb. 15: Masseverteilung der Kiefernholzspäne, zerkleinert (Versuche im Abschnitt 4.2)

### 3.1.2 Beladung des Kiefernholzes mit PAK

Die Beladung von Holz mit PAK erfolgte in folgenden Arbeitsschritten:

- Trocknen des Holzes an der Luft. Dabei stellte sich im Holz ein Wassergehalt von 10...20 % ein.
- Bestimmung des Wasseranteils zur späteren Berechnung der benötigten PAK-Menge
- Lösen der PAK in Aceton und portionsweise Aufgabe der Lösung auf das Holz. Nach jeder Acetonaufgabe wurde das Holz gründlich durchmischt. Als Erfahrungswert ergab sich eine günstige Acetonmenge von ca. 200 ml je 1 kg Holz.
- Verdunstung des Lösungsmittels und Befeuchten des Holzes (ca. 200 ml Wasser je 1 kg Holz).
- Autoklavieren des Holzes (15 min bei 121 °C). Dazu wurde das Holz in autoklavierbaren Säcken aus Polypropylen doppelt verpackt.
- Trocknen des Holzes an der Luft.
- Lagerung zur weiteren Verwendung in Plastiksäcken bei -18 °C.

Zur Überprüfung dieser Beladungsmethode erfolgte ein Versuch mit <sup>14</sup>C-markiertem Phenanthren. Auf Probekörper aus Holz (1 cm · 1 cm · 2 cm) wurde in Aceton gelöstes <sup>14</sup>C-Phenanthren (Fa. SIGMA-ALDRICH) aufgetropft (160 KBq je Probekörper) und nach dem

Verdunsten des Lösungsmittels wurde das in Polypropylenbeutel verpackte Holz autoklaviert. Danach wurden die Probekörper in ca. 1 mm dünne Schichten geteilt und die Verteilung der Aktivität mittels Autoradiographie bestimmt. In Abb. 16 ist deutlich das Eindringen des Phenanthrens in die Porenstruktur des Holzes zu erkennen.

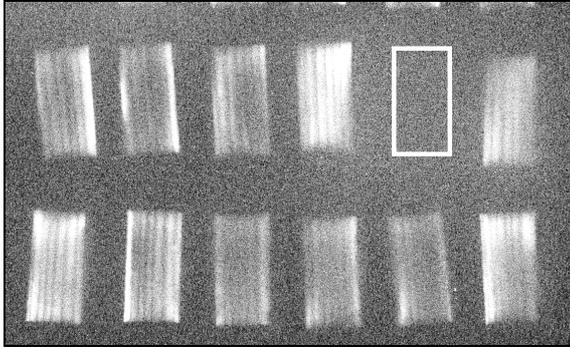


Abb. 16: Autoradiographiedarstellung des Eindringens von  $^{14}\text{C}$ -Phenanthren in einen Probekörper aus Holz (Weißer Rahmen: unbehandeltes Vergleichsstück, Eindringrichtung von Oben nach Unten)

### 3.1.3 PAK-belastetes Altholz

Für die Versuche mit real kontaminiertem Altholz wurde Holz unterschiedlicher Masseverteilung und mit unterschiedlicher PAK-Belastung verwendet.

Das im Versuch zur Untersuchung des Einflusses der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess verwendete Altholz hatte zu Versuchsbeginn eine durchschnittliche Belastung mit EPA-PAK von 5,1 g/kg Trockensubstanz. Die Masseverteilung der Holzstücke zeigt Abb. 17.

Die im *large scale*-Versuch verwendeten Holzstücke waren wesentlich größer (Abb. 18). Die durchschnittliche PAK-Belastung dieser Holzstücke betrug zu Versuchsbeginn ca. 4,5 g/kg Trockensubstanz.

Für den Laborversuch mit real kontaminierten Holzstücken unter optimierten Bedingungen wurden die Holzstücke geschreddert (ATX 2000, Fa. BOSCH, Deutschland) und gesiebt, so dass deren Masseverteilung mit der der artifiziell kontaminierten Holzstücken übereinstimmte. Die Anfangsbelastung mit EPA-PAK betrug bei diesen Holzstücken ca. 190 mg/kg Trockensubstanz.

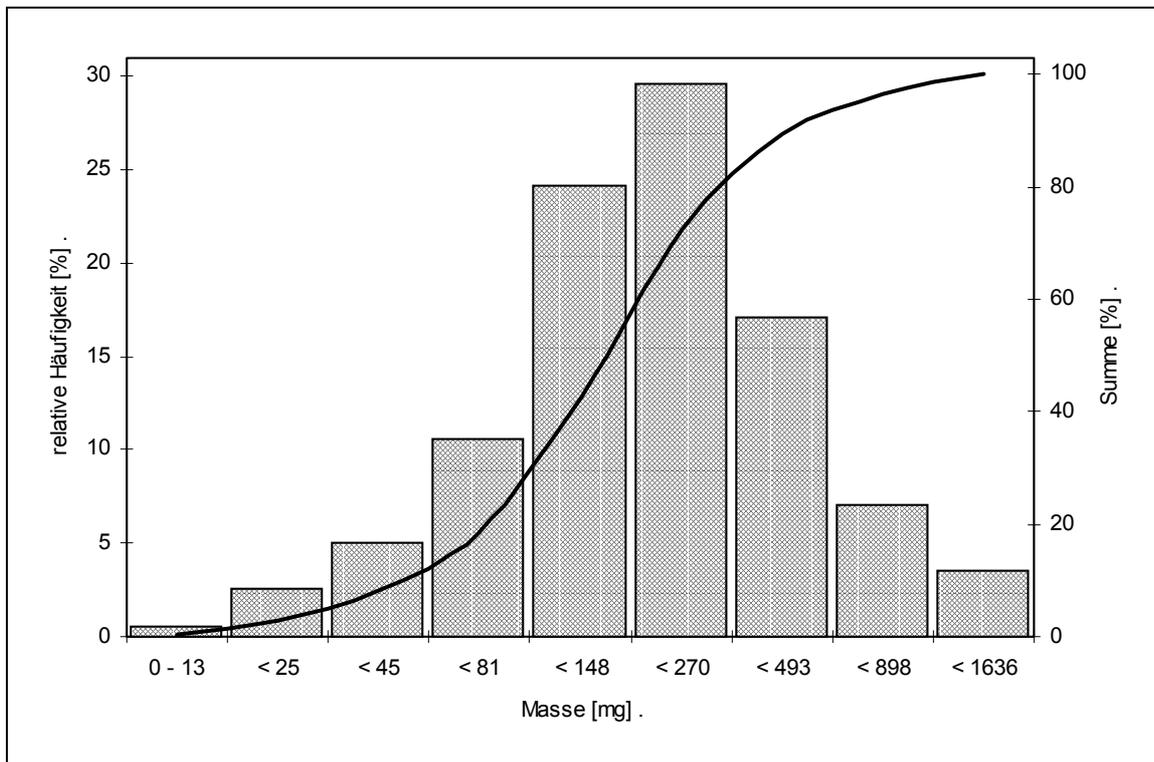


Abb. 17: Verteilung der mit Teeröl belasteten Holzstücke im Versuch zur Untersuchung des Einflusses der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess (Versuch im Abschnitt 0)

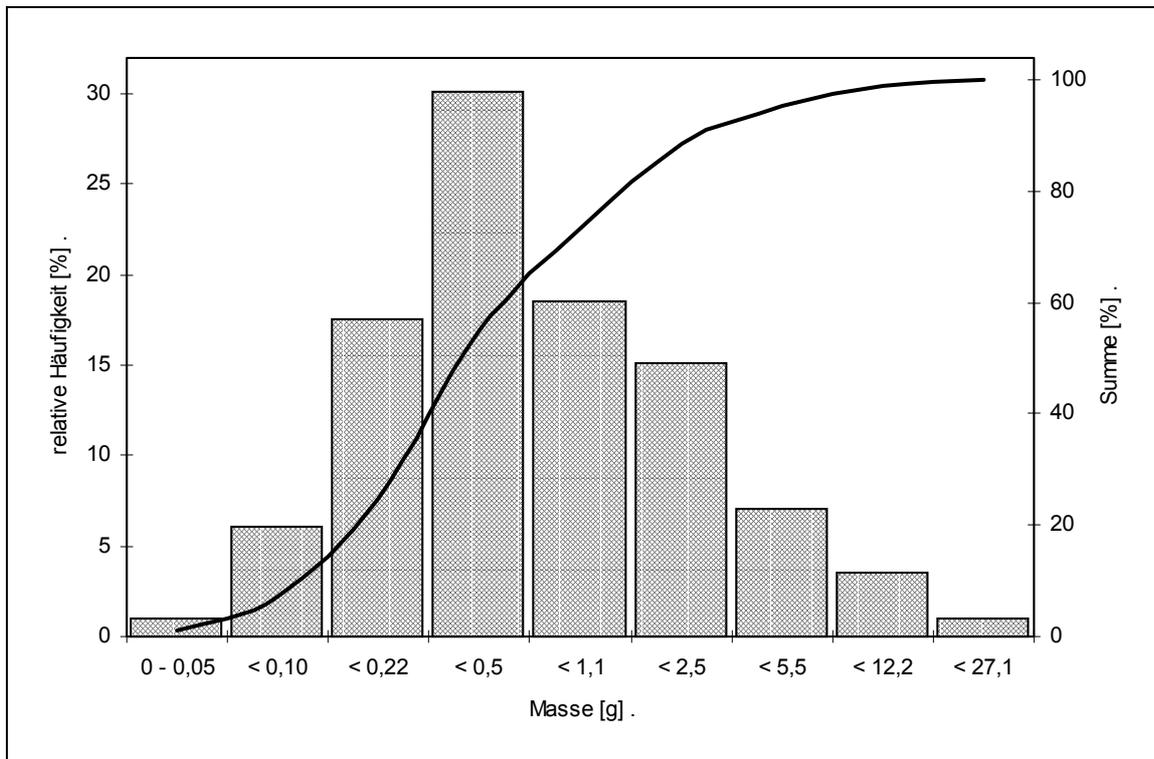


Abb. 18: Verteilung der mit Teeröl belasteten Holzstücke im large scale-Versuch (Abschnitt 4.6)

## 3.2 Analyse der PAK

### Probenvorbereitung

Die Extraktion der PAK aus dem Holz erfolgte zum Teil mit einer modifizierten Soxhlet-Extraktion (Gerät SoxTec HT6, Fa. TECATOR, Schweden) bzw. durch beschleunigte Lösungsmittelextraktion ASE (accelerated solvent extraction, Gerät ASE200, Fa. DIONEX, USA). Anschließend erfolgte bei einigen Proben ein alkalischer Aufschluss mit methanolischer Kalilauge.

Die Extraktion mit dem Gerät SoxTec HT6 unterscheidet sich von der klassischen Soxhlet-Extraktion dadurch, dass die Probe zuerst mit dem Lösungsmittel ausgekocht wird und anschließend mit zirkulierendem Lösungsmittel extrahiert wird. Es wurden jeweils 3...4 g feuchte Probe mit 50 ml Aceton/Cyclohexan (50:50, v:v) extrahiert. Die Kochphase und die anschließende Auswaschphase betragen jeweils 2 Stunden. Die Temperatur der Heizplatte zum Erwärmen des Lösungsmittels betrug 180 °C.

Bei der beschleunigten Lösungsmittelextraktion (ASE) wurde 1 g gefriergetrocknete Probe eingesetzt. Die zweistufige Extraktion mit jeweils 10 ml Aceton/Cyclohexan (50:50, v:v) erfolgte jeweils 15 Minuten bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 10 MPa.

Der alkalische Aufschluss wurde an eine Methode von ESCHENBACH et al. (1994) angelehnt. Die mit organischem Lösungsmittel extrahierte Probe wurde mit 100 ml methanolischer Kalilauge (2N KOH : Methanol, 1:4, v:v) für 5 h bei Rückflusskühlung gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die methanolische Kalilauge zweimal mit jeweils 50 ml Hexan extrahiert.

Bei den Versuchen mit Melasse als Kosubstrat wurde, vor der Extraktion der PAK aus dem Holz, das Holz gewaschen. Dazu wurde 20 g feuchtes Holz mit 200 ml destilliertem Wasser in ein Becherglas gegeben und 5 Minuten mit Ultraschall (Gerät RK 100 SH, Fa. BANDELIN, Deutschland) behandelt. Anschließend wurde das gewaschenen Holz auf ein Sieb geschüttet und nach Abtropfen des Wassers extrahiert.

Die nach allen Methoden erhaltenen Extrakte wurden am Rotationsverdampfer eingengt (40 °C, 38 kPa) und in jeweils 10 ml Acetonitril aufgenommen.

### PAK-Analyse mit Gaschromatographie (GC)

Bei Versuchen mit artifiziell kontaminiertem Holz erfolgte die Analyse der Extrakte zum Teil mittels Gaschromatographie (GC). Die Bedingungen der GC zeigt Tab. 9. Dabei wurde mit 9-Methylantracen als internen Standard gearbeitet. Die Berechnung der PAK-Konzentration im Holz erfolgte nach Gleichung [1].

Tab. 9: Bedingungen bei der GC-Analyse

<b>Gerät</b>	CP9000, Fa. CHROMPACK
<b>Detektor</b>	FID
<b>Säule</b>	Fused-Silica SE 54-CB-25m × 0,32 mm
<b>Trägergas</b>	Helium 5.0
<b>Säulenvordruck</b>	80 kPa
<b>Injektortemperatur</b>	260 °C
<b>Detektortemperatur</b>	260 °C
<b>Temperaturprogramm</b>	60 °C (2 min) $\xrightarrow{12 \text{ K/min}}$ 230 °C $\xrightarrow{3 \text{ K/min}}$ 260 °C (2 min)
<b>Injektionsvolumen</b>	0,3µl (split on, nach 60 s split off)

$$c_{PAK,H} = c_{ST,LM} \cdot \frac{1}{K_{ST/PAK}} \cdot \frac{A_{PAK}}{A_{ST}} \cdot \frac{V_{LM} \cdot K_D}{m_{H,f} \cdot X_{S,H}} \quad [1]$$

- $c_{PAK,H}$ : Konzentration des PAK im Holz
- $c_{ST,LM}$ : Konzentration des als Standard zugegebenen 9-MA im Lösemittelgemisch
- $K_{ST/PAK}$ : Korrekturfaktor PAK
- $A_{PAK}$ : Fläche des PAK-Peak im Chromatogramm
- $A_{ST}$ : Fläche des Standard-Peak im Chromatogramm
- $V_{LM}$ : Volumen Lösemittelgemisch
- $m_{H,f}$ : Masse des extrahierten Holzes (feucht)
- $X_{S,H}$ : Trockensubstanz des extrahierten Holzes
- $K_D$ : Verdünnungsfaktor

Der in Gleichung [1] eingeführte Korrekturfaktor  $K_{ST/PAK}$  wurde durch Vergleich der Peakflächen von 9-MA und dem jeweiligen PAK in Chromatogrammen mit Lösungen bekannter PAK-Konzentrationen bestimmt (Gleichung [2]).

$$K_{ST/PAK} = \frac{c_{ST}}{c_{PAK}} \cdot \frac{A_{PAK}}{A_{ST}} \quad [2]$$

- $c_{ST}$ : Konzentration des 9-MA in der Standardlösung
- $c_{PAK}$ : Konzentration des PAK in der Standardlösung
- $A_{ST}$ : Fläche des 9-MA-Peak im Chromatogramm
- $A_{PAK}$ : Fläche des PAK-Peak im Chromatogramm

### PAK-Analyse mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Bei einem Teil der Versuche mit artifiziell kontaminiertem Holz sowie bei Versuchen mit real kontaminiertem Altholz erfolgte die PAK-Analyse mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC). Die Berechnung der PAK-Konzentration im Holz erfolgte entsprechend Gleichung [3]. Bei artifiziell kontaminiertem Holz erfolgte die Analyse unter isokratischen Bedingungen (Tab. 10), bei real kontaminiertem Holz nach einer Methode von BUNDT und STEGMANN (1993) mit einem ternären Eluentengemisch (Tab. 11).

Tab. 10: Bedingungen bei der HPLC-Analyse von Phenanthren, Anthracen und Pyren unter isokratischen Bedingungen

<b>Detektor</b>	UV Detektor K2600 (Fa. KNAUER, Deutschland)
<b>Säule</b>	SepServ UltraSep PAH 150 mm · Ø3 mm
<b>Eluent</b>	Methanol / Wasser (80 : 20, v:v)
<b>Volumenstrom</b>	0,5 ml/min
$\lambda_{\text{det}}$	254 nm

Tab. 11: Bedingungen bei der HPLC-Analyse der EPA-PAK ( $\lambda_{\text{det}}$ : Detektionswellenlänge)

<b>Detektor</b>	UV Detektor K2600 (Fa. KNAUER, Deutschland)		
<b>Säule</b>	SepServ UltraSep PAH 150 mm · Ø3 mm		
<b>Volumenstrom</b>	0,5 ml/min		
<b>Zeit [min]</b>	<b>Methanol [%]</b>	<b>Wasser [%]</b>	<b>Acetonitril [%]</b>
0	65	35	0
1	65	35	0
17	90	10	0
19	70	0	30
38	70	0	30
40	65	35	0
45	65	35	0
<b>Name</b>	<b><math>\lambda_{\text{det}}</math> [nm]</b>	<b>Name</b>	<b><math>\lambda_{\text{det}}</math> [nm]</b>
Naphthalin	270	Benzo(a)anthracen	290
Acenaphthylen	305	Chrysen	305
Acenaphthen	305	Benzo(b)fluoranthen	290
Fluoren	254	Benzo(a)pyren	385
Phenanthren	254	Dibenzo(a,h)anthracen	290
Anthracen	254	Benzo(ghi)perylene	385
Fluoranthen	270	Indeno(1,2,3-cd)pyren	385
Pyren	270		

$$c_{PAK,H} = c_{PAK,EX} \cdot \frac{V_{EX} \cdot K_D}{m_{H,f} \cdot X_{S,H}}$$

[3]

- $c_{PAK,H}$ :           Konzentration des PAK im Holz  
 $c_{PAK,EX}$ :        Konzentration des PAK im Extrakt  
 $V_{EX}$ :             Extraktvolumen

### 3.3 Nachweis ligninolytischer Enzyme

#### Probenvorbereitung

5 g feuchtes Substrat wurde mit 20 ml 0,1 M Natriumacetatpuffer (pH 5) eine Stunde bei 30 °C unter Schütteln eluiert. Anschließend wurde die Pufferlösung mit einem Spritzenfilter filtriert (Minisart RC25, Fa. SATORIUS, Deutschland) und ein Teil (100...1000 µl) mit 4 ml der jeweiligen Nachweisreagenz vermischt. Die Bestimmung der Enzymaktivität erfolgte photometrisch mit der dynamischen Methode. Für den Bezug der Aktivität auf Trockensubstanz wurde der Wassergehalt der Probe bestimmt.

## Laccase

Nachweisreagenz: 0,5 mM 2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenthiaolin-6-sulfonsäure) (ABTS) in 0,1 M Natriumacetatpuffer (pH 5) [KATAGIRI et al., 1995]

$$\varepsilon_{420} = 36000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ [MAJCHERCZYK et al., 1998; COLLINS et al., 1996]}$$

## Ligninperoxidase

Nachweisreagenz: 10 mM Veratrylalkohol, 0,1 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20 mM Natriumsuccinatpuffer (pH 3), [KATAGIRI et al., 1995]

Start der Reaktion durch Zugabe von Wasserstoffperoxid

$$\varepsilon_{310} = 9300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ [TIEN und KIRK, 1988]}$$

## Manganabhängige Peroxidase

Nachweisreagenz: 0,5 mM MnSO<sub>4</sub>, 50 mM Natriummalonatpuffer (pH 4,5), 0,4 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
Start der Reaktion durch Zugabe von Wasserstoffperoxid.

$$\varepsilon_{270} = 11590 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ [HOFRICHTER und FRITSCHKE, 1997]}$$

## Berechnung der Enzymaktivität

Als Aktivität eines Enzyms  $A_E$  wird die Geschwindigkeit des von ihm katalysierten Stoffumsatzes bezeichnet.

$$A_E = \frac{dN}{dt} \tag{4}$$

$N$ :           Stoffmenge  
 $t$ :           Zeit

Unter der Voraussetzung, dass der Substratverbrauch bei der durch das Enzym katalysierten Reaktion klein gegenüber der Gesamtmenge Substrat ist und dass das Reaktionsprodukt nicht die Reaktion inhibiert, kann für einen kleinen Zeitraum geschrieben werden:

$$A_E = \frac{N_1 - N_0}{t_1 - t_0} \tag{5}$$

Der Zusammenhang zwischen der Extinktion einer Lösung und deren Konzentration wird durch das LAMBERT-BEERSCHE Gesetz beschrieben:

$$E = \varepsilon \cdot n \cdot l \quad [6]$$

$E$ :	Extinktion
$\varepsilon$ :	molarer Extinktionskoeffizient
$n$ :	Konzentration des Substrates
$l$ :	Schichtdicke

Weiterhin gilt für die Stoffmenge in einer Lösung:

$$N = V_{ges} \cdot n \quad [7]$$

$$V_{ges} = V_S + V_P \quad [8]$$

$V_{ges}$ :	Gesamtvolumen
$V_S$ :	Volumen Substrat
$V_P$ :	Volumen Probe

Daraus ergibt sich für die Enzymaktivität  $A_E$  in einer Probe

$$A_E = V_{ges} \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot l} \cdot \frac{E_1 - E_0}{t_1 - t_0} \quad [9]$$

Für die spezifische Enzymaktivität  $a_E$  einer Flüssigprobe muss somit gerechnet werden:

$$a_E = \frac{V_{ges}}{V_P} \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot l} \cdot \frac{E_1 - E_0}{t_1 - t_0} \quad [10]$$

Für die spezifische Enzymaktivität  $a_E$  einer Feststoffprobe gilt:

$$a_E = \frac{V_{ges} \cdot V_{EX}}{V_P \cdot m_{S,f} \cdot X_S} \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot l} \cdot \frac{E_1 - E_0}{t_1 - t_0} \quad [11]$$

$V_{EX}$ :	Volumen Extraktionsmittel
$m_{S,f}$ :	Masse Feststoffprobe (feucht)
$X_S$ :	Trockensubstanz der Feststoffprobe

### 3.4 Isolation von Lignin

Die Isolation von Lignin erfolgte nach der Methode von RENARD et al. (1975), die im wesentlichen auf der bereits 1929 von FREUDENBERG et al. beschriebenen Methode beruht.

Das gemahlene, luftgetrocknete Holz wurde gesiebt (Maschenweite 420  $\mu\text{m}$ ) und anschließend wurden 200 g der Feinfraktion 48 h im Soxhlet mit 1000 ml Toluol / Ethanol (2:1, v:v) extrahiert. Das extrahierte Holzmehl wurde an der Luft getrocknet. 12,5 g des getrockneten Holzes wurden in einem 500 ml Erlenmeyerkolben mit 250 ml 2%iger Natronlauge übergossen, in die zum entfernen des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs für 8 h Stickstoff eingeleitet wurde. Danach wurde der Kolben verschlossen und 72 h geschüttelt ( $100 \text{ min}^{-1}$ ). Das Holzmehl wurde danach filtriert (Fritte Größe 3), einmal mit 100 ml 20%iger Essigsäure und danach, bis zum Erreichen von pH 7, mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Filtrerrückstand mit 250 ml 10%iger Schwefelsäure 4 h bei Rückflusskühlung gekocht, filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das getrocknete Material wurde mit 190 ml 25%iger Kupfer(II)-ethylendiaminlösung versetzt, bei der durch Einleiten von Stickstoff der gelöste Sauerstoff entfernt wurde. Der gasdicht verschlossene Kolben wurde 24 h geschüttelt ( $100 \text{ min}^{-1}$ ). Nach dem Zentrifugieren (20 min,  $5000 \cdot g$ ) wurde der Überstand abgegossen, das Pellet in 100 ml 25%iger Ammoniaklösung suspendiert, erneut zentrifugiert, der Überstand abgegossen, das Pellet in 100 ml 1%iger Schwefelsäure suspendiert und zentrifugiert. Danach wurde das Pellet mit 250 ml 1%iger Schwefelsäure 4 h bei Rückflusskühlung gekocht, filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Diese Schritte wurden insgesamt dreimal durchgeführt.

### 3.5 Chemische und physikalische Rotteverlaufparameter

#### pH-Wert

Die Bestimmung des pH-Wertes des Rottesubstrates erfolgte im Wasserextrakt. Dazu wurde eine 10 g trockenem Holz  $m_{H,tr}$  entsprechende Menge feuchte Probe  $m_{H,f}$  mit soviel destilliertem Wasser  $V_{L,Zu}$  versetzt, dass das Gesamtvolumen Flüssigkeit  $V_L$  40 ml entsprach. Die mit destilliertem Wasser versetzte Probe wurde eine halbe Stunde geschüttelt und danach wurde der pH-Wert im Wasser bestimmt.

$$m_{H,f} = \frac{m_{H,tr}}{X_S} \quad [12]$$

$$V_{L,Zu} = V_L - m_{H,f} \frac{X_L}{X_S} \quad [13]$$

### Elektrische Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Rottesubstrates wurde der zur Bestimmung des pH-Wertes hergestellte Extrakt mit einem Leitfähigkeitsmessgerät vermessen.

### Temperatur

Die Messung der Rottentemperatur erfolgte durch im Kern der Rotte befindliche Temperaturfühler Pt 100. Die Messwerterfassung erfolgte bei den Versuchen im Labormaßstab durch einen Analog-Schreiber bzw. durch einen Datenlogger T852 (Fa. CONSORT, Belgien). Beim Versuch unter *large scale*-Bedingungen erfolgte die Temperaturerfassung durch das Prozesssteuerungssystem der Versuchsanlage.

### Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehaltes  $X_L$  erfolgte nach dem Verfahren DIN 38 414 - S2. Dazu wurde die Probe 4 Stunden im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und anschließend gewogen. Danach erfolgte eine weitere halbstündige Trocknung. Bei Abweichen der Trockenmasse vom vorhergehenden Wert erfolgte eine weitere Trocknung bis zur Gewichtskonstanz. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung [14].

$$X_L = \frac{m_f - m_{tr}}{m_f} \quad [14]$$

$m_f$ : Masse feuchte Probe  
 $m_{tr}$ : Masse getrocknete Probe

Zwischen Wassergehalt  $X_L$  und Trockensubstanz  $X_S$  besteht die Beziehung:

$$X_S = \frac{m_{tr}}{m_f} X_L + X_S = 1 \quad [15]$$

### Glühverlust

Die Bestimmung des Glühverlustes erfolgte nach dem Verfahren DIN 38 414 - S3. Dazu wurde die vorher bei 105 °C getrocknete und anschließend in einer wassergekühlten Universalmühle (IKA M20, Fa. JUNKE & KUNKEL, Deutschland) zerkleinerte Probe über der offenen Flamme verascht und danach eine Stunde bei 550 °C im Muffelofen geglüht. Nach Erkalten im Exsikkator wurde die Probe gewogen und für weitere 30 Minuten geglüht. Bei Abweichen der Masse vom vorhergehenden Wert wurde die Probe erneut bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz geglüht. Die Berechnung erfolgte nach Gleichung [16].

$$GV = \frac{m_{tr} - m_g}{m_{tr}} \quad [16]$$

$m_g$ : Masse geglühte Probe  
 $m_{tr}$ : Masse getrocknete Probe vor dem Glühen

Zwischen Glühverlust  $GV$  und Glührückstand  $GR$  besteht die Beziehung:

$$GR = \frac{m_g}{m_{tr}} GV + GR = 1 \quad [17]$$

### Humifizierungszahl

Die Humifizierungszahl  $HZ_R$  gibt den Anteil der Huminstoffe (HS) an der organischen Substanz an [BECKMANN, 1990].

$$HZ_R = \frac{X_{HS,R}}{GV_R} \quad [18]$$

$X_{HS,R}$ : Masseanteil der Huminstoffe in der Rotte  
 $GV_R$ : Glühverlust Rottesubstrat

Zur Bestimmung der Huminstoffe wurde das Substrat mit alkalischer Natrium-pyrophosphatlösung extrahiert und anschließend wurden die farbaktiven Substanzen im Alkaliextrakt gegen Fluka-Huminsäure photometrisch bestimmt [KONONOVA, 1966]. Die Extraktionslösung enthielt 0,1 N NaOH und 0,2 N  $Na_4P_2O_7$ .

Zur Extraktion wurde 1 g des bei 105 °C getrockneten und zerkleinerten Rottegemischs (Universalmühle IKA M20, Fa. JUNKE & KUNKEL, Deutschland) mit 100 ml Extraktionslösung versetzt, geschüttelt (30 min, 200  $min^{-1}$ ) und über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen. Am nächsten Tag wurde nach erneutem Schütteln (30 min, 200  $min^{-1}$ ) die Extraktionslösung zentrifugiert (Zentrifuge TM 101, Fa. JANETZKI, 10 min, 8000g) und das Zentrifugat wurde bei 472 nm gegen Fluka-Huminsäure gemessen. Die Berechnung des Anteils der Huminstoffe im Rottegemisch  $X_{HS}$  erfolgte nach Gleichung [19].

$$X_{HS,R} = c_{HS,EX} \cdot \frac{V_{EX} \cdot K_D}{m_{R,tr}} \quad [19]$$

$c_{HS,EX}$ : Konzentration der Huminstoffe im Alkaliextrakt  
 $V_{EX}$ : Extraktvolumen  
 $m_{R,tr}$ : Masse extrahiertes Rottegemisch (getrocknet)

## C/N-Verhältnis

Für das C/N-Verhältnis  $CN_R$  im Rottesubstrat gilt Gleichung [20]. Durch Elementaranalyse (EA) konnte der Stickstoffgehalt im Rottesubstrat nicht reproduzierbar bestimmt werden. Vermutlich wurde bei der Vorbereitung der Probe zur Elementaranalyse, dem Trocknen der Probe bei 105 °C, ein großer Teil des als Ammonium vorliegenden Stickstoffs ausgetrieben. Aus diesem Grund erfolgte im feuchtem Rottegemisch die Stickstoffbestimmung nach der Methode von KJELDAHL. BECKMANN (1990) bestimmte das C/N-Verhältnis im Kompost mit Gleichung [21]. Als Masseverhältnis zwischen Glühverlust und Kohlenstoffanteil in der Rotte  $K_{GV/XC,R}$  gibt er 2,0 an. Bei 50 Proben, bei denen der Kohlenstoffanteil durch Elementaranalyse (Gerät CHN-1000, Fa. LECO, USA) bestimmt wurde, wurde für diesen Faktor der Wert 2,03 bestimmt und für die Berechnung des C/N-Verhältnisses verwendet.

$$CN_R = \frac{X_{C,R}}{X_{N,R}} \quad [20]$$

$$CN_R = \frac{GV_R}{K_{GV/XC,R} \cdot X_{N,R}} \quad [21]$$

$X_C$ :	Masseanteil Kohlenstoff im Rottegemisch (trocken)
$X_N$ :	Masseanteil Stickstoff im Rottegemisch (trocken)
$X_{N,R}$ :	Masseanteil Stickstoff im Rottegemisch (trocken)
$K_{GV/XC,R}$ :	Masseverhältnis zwischen Glühverlust und Kohlenstoffanteil

## Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL

Bei dem Aufschluss der Proben zur Stickstoffbestimmung nach der Methode von KJELDAHL wird der organisch gebundene Stickstoff mit konzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von Katalysatoren und bei hoher Temperatur in Ammonium überführt und im alkalischen Milieu durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Die Endbestimmung erfolgt in der Regel durch Titration der Vorlage.

Ca. 1 g feuchte Probe wurde mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure (98 %) und 0,5 g Selenreaktionsgemisch aufgeschlossen. Der Aufschluss erfolgte in einem Heizblock SMA 12 HTTB (Fa. BEHR-LABORTECHNIK, Deutschland) bei einer Temperatur von 370 °C in einer Zeit von 5 Stunden.

Die Wasserdampfdestillation erfolgte mit dem Gerät VAPODEST 12 (Fa. GERHARDT, Deutschland). Der Probe wurde 140 ml 32%ige NaOH zugegeben und als Vorlage diente 10 ml 2%ige Borsäure. Nach erfolgter Destillation wurde zur Vorlage Tashiro-Indikator (12 mg Methylrot in 40 ml Ethanol + 6 mg Methylenblau in 12 ml Wasser) gegeben und

mit 0,02 N Schwefelsäure titriert (Umschlag von grün nach violett). Die Berechnung des Stickstoffanteils  $X_{N,R,Kj}$  erfolgte nach Gleichung [22].

$$X_{N,R,Kj} = \frac{V_{H_2SO_4,MW} - V_{H_2SO_4,BW}}{m_{R,f} \cdot X_{S,R}} \cdot f_N \quad [22]$$

$V_{H_2SO_4,MW}$ :	zur Titration der Probe benötigtes Volumen $H_2SO_4$
$V_{H_2SO_4,BW}$ :	zur Titration des Blindwertes benötigtes Volumen $H_2SO_4$
$m_{R,f}$ :	Masse der Probe (feucht)
$X_{S,R}$ :	Trockensubstanzanteil der Probe
$f_N$ :	Stickstoffäquivalent der zur Titration verwendeten Maßlösung, $f_N = 0,28 \text{ mg/ml}$ für 0,02 N Schwefelsäure

### 3.6 O<sub>2</sub>-Verbrauch und CO<sub>2</sub>-Produktion

Für den Reaktorraum gilt folgende Massenbilanz:

$$\dot{m}_{CO_2,G,E} + \left[ \frac{dm_{CO_2}}{dt} \right]_{Reaktor} = \dot{m}_{CO_2,G,A} \quad [23]$$

Die CO<sub>2</sub>-Massenänderung im Reaktor ist maßgeblich die Folge der Reaktion des Rottesubstrates im Stoffwechsel der Mikroorganismen. Weiterhin ändert sich auch die in der wässrigen und der Gasphase enthaltene CO<sub>2</sub>-Masse. Die Geschwindigkeiten der Massenänderungen in wässriger und Gasphase sind jedoch klein gegenüber der Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Massenänderung durch die mikrobielle Verwertung des Substrates, so dass unter diesen Voraussetzungen durch den Term  $\frac{dm_{CO_2}}{dt}$  die CO<sub>2</sub>-Bildungsrate  $r_{CO_2,R}$  ausgedrückt wird. Aus den gemessenen Volumenanteilen CO<sub>2</sub> in der Zu- und Abluft ist die Berechnung der CO<sub>2</sub>-Bildungsrate möglich. Unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen gilt:

$$\dot{V}_{G,E} = \dot{V}_{G,A} = \dot{V}_G \quad \text{und}$$

$$\dot{V}_{G,CO_2,E} = Y_{G,CO_2,E} \cdot \dot{V}_G \quad [24]$$

sowie

$$\dot{V}_{G,CO_2,A} = Y_{G,CO_2,A} \cdot \dot{V}_G \quad [25]$$

$Y_{CO_2,E}$ :	Volumenanteil CO <sub>2</sub> in der Zuluft
$Y_{CO_2,A}$ :	Volumenanteil CO <sub>2</sub> in der Abluft

Unter Verwendung der thermischen Zustandsgleichung

$$p_G \cdot \dot{V}_{CO_2} = \dot{m}_{CO_2} \cdot R_{CO_2} \cdot T_G \quad [26]$$

$R_{CO_2}$ : spezielle Gaskonstante für CO<sub>2</sub>

und bei Annahme eines konstanten Druckes  $p_G$  von 101,3 kPa für die gesamte Zeit, sowie unter der Voraussetzung  $T_{G,E}(t) = T_{G,A}(t) = T_G(t)$  gilt:

$$\dot{m}_{CO_2,G,E} + r_{CO_2,R} = \dot{m}_{CO_2,G,A}$$

Substitution der Massenströme CO<sub>2</sub> durch Gleichung [26]:

$$\frac{p_G \cdot \dot{V}_{CO_2,G,E}}{R_{CO_2} \cdot T_G} + r_{CO_2,R} = \frac{p_G \cdot \dot{V}_{CO_2,G,A}}{R_{CO_2} \cdot T_G}$$

Substitution der Volumenströme CO<sub>2</sub> mit Hilfe von Gleichung [24] und [25]:

$$\frac{p_G \cdot \dot{V}_G \cdot Y_{CO_2,G,E}}{R_{CO_2} \cdot T_G} + r_{CO_2,R} = \frac{p_G \cdot \dot{V}_G \cdot Y_{CO_2,G,A}}{R_{CO_2} \cdot T_G}$$

$$r_{CO_2,R}(t) = (Y_{CO_2,G,A}(t) - Y_{CO_2,G,E}(t)) \cdot \frac{p_G}{R_{CO_2} \cdot T_G(t)} \cdot \dot{V}_G \quad [27]$$

Für den in der Rotte durch Mineralisierung der organischen Substanz entstandenen und mit dem Gasstrom ausgetragenen Kohlenstoff  $\Delta m_{C,R}$  gilt:

$$\Delta m_{C,R}(t) = X_{C,CO_2} \cdot \int_0^t r_{CO_2,R}(t) dt \quad [28]$$

$\Delta m_{C,R}$ : durch Mineralisierung zu CO<sub>2</sub> aus der Rotte ausgetragener Kohlenstoff  
 $X_{C,CO_2}$ : Masseanteil Kohlenstoff im CO<sub>2</sub>

Durch den Übergang vom Integral zur Summe kann aus den vorliegenden Messwerten die zum Zeitpunkt  $t$  aus der Rotte durch Mineralisierung der organischen Substanz entstandene und mit dem Gasstrom ausgetragene Kohlenstoffmasse berechnet werden (Gleichung [29]).

$$\Delta m_{C,R}(t) = X_{C,CO_2} \cdot \frac{p_G \cdot \dot{V}_G}{R_{CO_2}} \cdot \sum_{i=0}^{n-1} \frac{Y_{CO_2,G,A(i+1)} + Y_{CO_2,G,A(i)} - Y_{CO_2,G,E(i+1)} - Y_{CO_2,G,E(i)}}{T_{G(i+1)} + T_{G(i)}} \cdot (t_{i+1} - t_i) \quad [29]$$

$n$ : Anzahl der Messwerte bis zum Zeitpunkt  $t$

Zum Vergleich von Versuchsansätzen unterschiedlicher Größe und zur Berücksichtigung der durch die mikrobielle Aktivität verursachten Reduzierung der Substratmasse wurde die spezifische CO<sub>2</sub>-Bildungsrate  $\pi_{CO_2,R}$  berechnet. Als Bezugsgröße wurde der Kohlenstoff in der Rotte, d.h. die Summe aus dem im Holz, der Flüssigkeit und den im Schadstoff enthaltenen Kohlenstoff, gewählt.

$$\pi_{CO_2,R}(t) = \frac{r_{CO_2,R}(t)}{m_{C,R}(t)} \quad [30]$$

$m_{C,R}$ : Masse Kohlenstoff in der Rotte

Der Austrag von Kohlenstoff aus dem System durch Probenahme bzw. der Eintrag durch Austausch von Prozesswasser muss gleichfalls bei der Bilanzierung des Prozesses berücksichtigt werden. Für die zum Zeitpunkt  $t$  in der Rotte vorhandene Masse Kohlenstoff  $m_{C,R}$  gilt:

$$m_{C,R}(t) = m_{H,0} \cdot X_{C,H} + V_{L,0} \cdot c_{C,L,0} + m_{PAK,0} \cdot X_{C,PAK} - \Delta m_{C,R}(t) - \sum m_{C,Pr} \quad [31]$$

$m_{H,0}$ : Masse Holz zum Zeitpunkt 0  
 $X_{C,H}$ : Masseanteil Kohlenstoff im Holz  
 $V_{L,0}$ : Volumen Flüssigkeit zum Zeitpunkt 0  
 $c_{C,L,0}$ : Konzentration Kohlenstoff in der Flüssigkeit zum Zeitpunkt 0  
 $m_{PAK,0}$ : Masse PAK zum Zeitpunkt 0  
 $X_{C,PAK}$ : Masseanteil Kohlenstoff im PAK  
 $m_{C,Pr}$ : durch Probenahme oder Austausch von Prozesswasser zu- bzw. abgeführte Kohlenstoffmasse

Analog Gleichung [27] und [30] ist für den Sauerstoff die Berechnung der Verbrauchsrate  $r_{O_2,R}$  und der spezifischen O<sub>2</sub>-Verbrauchsrate  $\pi_{O_2,R}$  möglich.

$$r_{O_2,R}(t) = (Y_{O_2,G,A}(t) - Y_{O_2,G,E}(t)) \cdot \frac{P_G}{R_{O_2} \cdot T_G(t)} \cdot \dot{V}_G \quad [32]$$

$$\pi_{O_2,R}(t) = \frac{r_{O_2,R}(t)}{m_{C,R}(t)} \quad [33]$$

$Y_{O_2,G,E}$ : Volumenanteil O<sub>2</sub> in der Zuluft  
 $Y_{O_2,G,A}$ : Volumenanteil O<sub>2</sub> in der Abluft

Zur Berechnung der spezifischen CO<sub>2</sub>-Bildungsrate wird jeweils die noch im System verbliebene Masse Kohlenstoff des Rottesubstrates benötigt. Bei einigen Versuchen war durch das zeitweise Überschreiten des Messbereiches keine kontinuierliche Messung der

CO<sub>2</sub>-Produktion möglich, so dass in diesen Fällen die spezifische CO<sub>2</sub>-Bildungsrate  $\pi_{\text{CO}_2}$  näherungsweise nach der Gleichung

$$\pi_{\text{CO}_2,R}(t) = \frac{Y_{\text{CO}_2,G,A}(t) - Y_{\text{CO}_2,G,E}(t)}{m_{H,0} \cdot X_{C,H}} \cdot \frac{p_G}{R_{\text{CO}_2} \cdot T_G(t)} \cdot \dot{V}_G \quad [34]$$

berechnet wurde.

### 3.7 Versuchsdurchführung

#### 3.7.1 Untersuchungen zum Einfluss der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess

Zur Untersuchung des Einflusses der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess wurden drei Verfahrensweisen miteinander verglichen. Ein Versuchsansatz mit permanenter Belüftung, eine 12-tägige anaerobe Phase zu Beginn des Prozesses und eine 12-tägige anaerobe Phase nach zwei Tagen Belüftung. Die Gesamtversuchsdauer betrug 97 Tage.

Der Versuch wurde unter Laborbedingungen in der in Abb. 19 dargestellten Laboranlage durchgeführt. Die DEWAR-Gefäße ( $\varnothing 0,20 \text{ m} \cdot 0,50 \text{ m}$ ) haben ein für die Kompostierung nutzbares Volumen von 14 l. Die Messung von O<sub>2</sub>-Verbrauch und CO<sub>2</sub>-Produktion erfolgte mit einem Respirometer Enviromax (Fa. COLUMBUS INSTRUMENTS, USA).

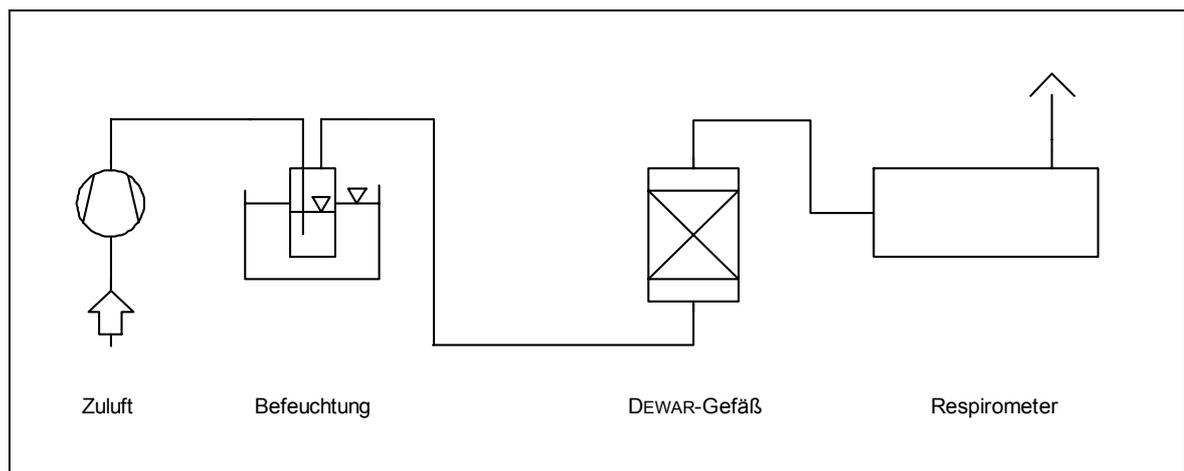


Abb. 19: Versuchsaufbau bei den Versuchen zur Untersuchung des Einflusses der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess

Das in diesem Versuch verwendete, real mit PAK kontaminierte Altholz (Abb. 17) wurde mit Schweinegülle (11,4 g/l C; 1,41 g/l K; 0,76 g/l Na; 0,66 g/l P; 0,64 g/l Mg; 0,36 g/l Ca; 0,18 g/l S) bis zum Erreichen der maximalen Wasseraufnahmefähigkeit gewässert und an-

schließend in die DEWAR-Gefäße gefüllt (1,83 kg trockenes Holz je Versuchsansatz). Durch einen Siebeinsatz in den DEWAR-Gefäßen wurde zwischen dem Boden der Gefäße und dem Rottematerial ein Abstand von ca. 10 cm gewährleistet. In diesen Zwischenraum wurde die mit Wasser gesättigte Zuluft eingeleitet und durchströmte die Rotte von unten nach oben. Die Zuluft wurde auf 30 °C temperiert. Aus dem oberen Bereich des Gefäßes wurde die Abluft zur Bestimmung von O<sub>2</sub>-Verbrauch und CO<sub>2</sub>-Produktion zum Respirometer geleitet. Zur Probenahme wurde der gesamte Inhalt der DEWAR-Gefäße entleert, die Rotte durchmischt und eine Probe entnommen.

### 3.7.2 Optimierung der Milieubedingungen für den PAK-Abbau und Rotteverlauf

Die Versuche zur Bestimmung optimaler Milieufaktoren wurden mit artifiziell beladenem Holz (Abb. 15) durchgeführt. Die Anfangskonzentration der PAK betrug jeweils 2000 mg/kg Phenanthren, Anthracen und Pyren.

Das Holz wurde vor Versuchsbeginn 24 Stunden in Mineralsalzmedium (Tab. 12) gewässert. Zur Einstellung des jeweiligen C/N-Verhältnisses wurde diesem Mineralsalzmedium Harnstoff zugegeben. Glucose als Kosubstrat wurde in fester Form unter das feuchte Holz gemischt. Melasse als Kosubstrat wurde ebenfalls unter das feuchte Holz gemischt. Zur besseren Verteilung im Holz wurde die Melasse vor dem Einbringen in das feuchte Holz mit 10 % (w) Wasser verdünnt.

Tab. 12: Zur Befeuchtung des Holzes verwendetes Mineralsalzmedium (modifiziert nach ELISASHVILI et al., 1998)

KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8000 mg/l
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4000 mg/l
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	5000 mg/l
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	10 mg/l
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	5 mg/l
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	60 mg/l
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	50 mg/l
MnSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	50 mg/l

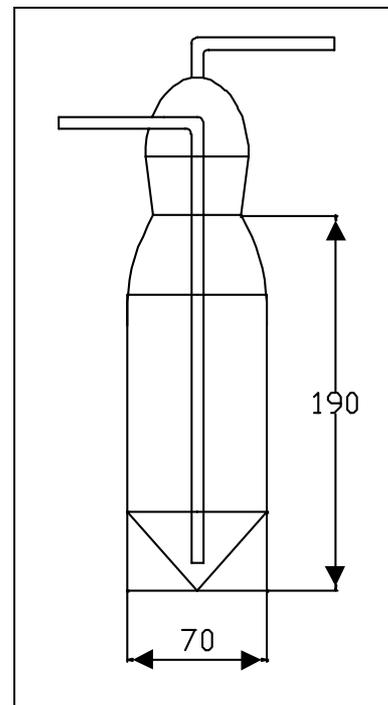


Abb. 20: Glasgefäß für Kompostierungsversuche unter Laborbedingungen

Für die Versuche wurde eine in der Untersuchung von Böden verbreitete Anlage SIR - SBA (Substrate Induced Respiration - Soil Biomass Analysis) modifiziert (Abb. 21). Die Versuche wurden in den in Abb. 20 dargestellten Glasgefäßen durchgeführt. Diese Gefäße wurden in Wasserbädern temperiert. Die Belüftung erfolgte mit wassergesättigter CO<sub>2</sub>-freier Luft. Die Luft wurde auf die jeweilige Versuchstemperatur temperiert, der Volumenstrom zur Belüftung betrug 200...300 ml/min. Die Messung der CO<sub>2</sub>-Produktion

erfolgte mit dem Infrarot-Gasmessgerät 225 MK3 (Fa. ANALYTICAL DEVELOPMENT COMPANY LTD., Großbritannien).

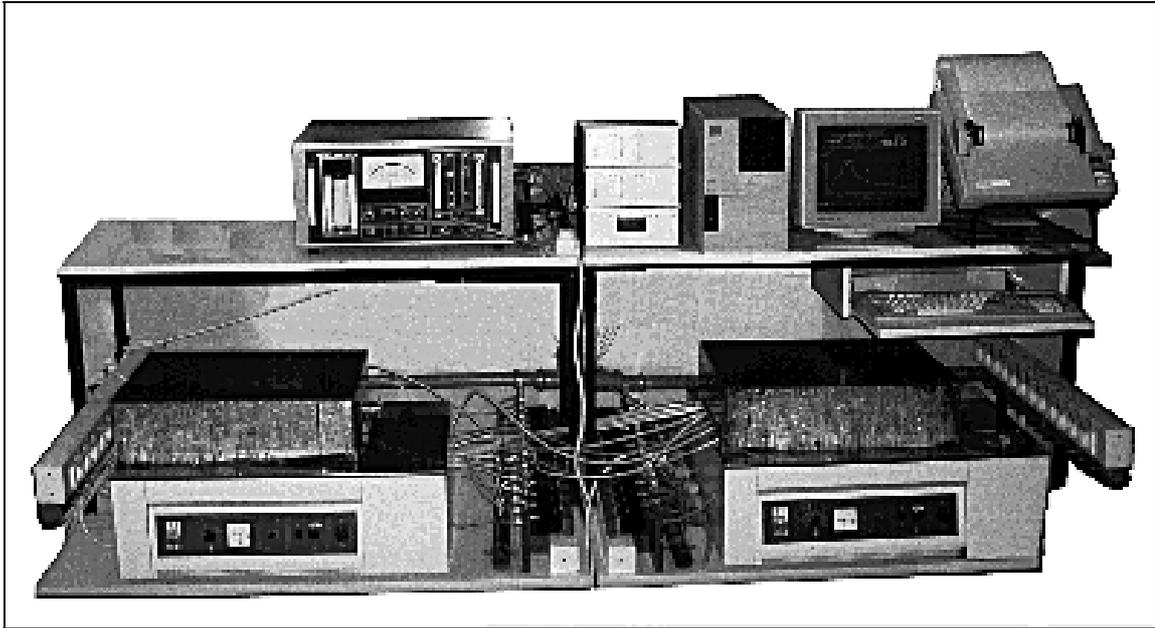


Abb. 21: modifizierte Anlage SIR - SBA für Kompostierungsversuche im Labormaßstab

Je Versuchsansatz wurde jeweils 30 g trockenes Holz eingesetzt. Die Versuchsansätze erfolgten jeweils parallel. Nach 14 bzw. 28 Versuchstagen wurde für die Analysen je Variante der Inhalt eines kompletten Gefäßes aufgearbeitet.

Zur Gewinnung eines Inoculums wurde von Holz aus vorangegangenen Versuchen die autochthonen Mikroorganismen mit Mineralsalzmedium eluiert. Dieses Eluat wurde zu dem Mineralsalzmedium gegeben, mit welchem das Holz zur Vorbereitung der Rotte gewässert wurde, bzw. es wurde für die Untersuchungen mit Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt ein stickstofffreies Inoculum gewonnen. Dazu wurde das Eluat in Mineralsalzmedium mit einem Stickstoffgehalt von 1 g/l (Harnstoff als N-Quelle) und 10 g/l Glucose zugesetzt kultiviert. Nach einer Inkubationszeit von 48 h wurde die Biomasse durch zentrifugieren abgetrennt. Zum Abtrennen des restlichen Stickstoffs wurde das Pellet in physiologischer NaCl-Lösung suspendiert und erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt.

Für die Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf den PAK-Abbau wurde das in den anderen Versuchen verwendete Mineralsalzmedium etwas modifiziert. Vom in Tab. 12 beschriebenen Mineralsalzmedium wurde eine zehnfach konzentrierte Stammlösung ohne  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  hergestellt. Dieser Stammlösung wurde die zum Erreichen eines C/N-Verhältnisses im gewässertem Holz von 120 entsprechende Menge  $\text{NaNO}_3$  zugegeben und anschließend mit Phosphatpuffer des jeweiligen pH-Wertes im Verhältnis 1:10 verdünnt. Darin wurde das mit PAK-beladene Holz 24 h gewässert. Während dieser Zeit er-

folgte mehrmals die Kontrolle des pH-Wertes und er wurde bei Bedarf durch Zugabe von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bzw.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  korrigiert.

### 3.7.3 Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation und Variation der Belüftung

#### 3.7.3.1 Versuchsanlage

Ein wichtiger Unterschied zwischen Laborkompostierung und realen Kompostmieten besteht im Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen (Tab. 13). Durch das in der Regel große Oberflächen/Volumen-Verhältnis von Laboranlagen wird ein großer Teil der produzierten Wärme durch Wärmeleitung an die Umgebung abgegeben und erwärmt nicht das Rottematerial. Weiterhin wird, da nicht ausreichend Wärme zur Verdunstung des Wassers in der Rotte zur Verfügung steht, in der Laboranlage das Kompostmaterial nicht wie in der realen Rotte getrocknet. In einer realen Rotte ist die Wasserverdunstung der Hauptmechanismus der Energieabgabe. Nur 10 % der von den Mikroorganismen produzierten Wärme wird durch Wärmeleitung über die Oberfläche der Kompostmiete abgegeben, die anderen 90 % dienen zur Verdunstung des Wasser [FINSTEIN et al., 1986].

Tab. 13: Vergleich des Verhältnisses von Oberfläche und Volumen zwischen einer realen Kompostmiete und verschiedenen Versuchsanlagen

	$A_o$ [m <sup>2</sup> ]	V [m <sup>3</sup> ]	$A_o/V$ [m <sup>-1</sup> ]
<b>Kompostmiete</b>	88	48	1,83
<b>Technikumsreaktor</b>	2,32	0,256	9,06
<b>DEWAR-Gefäß</b>	0,535	0,0267	20,04

Zur Ermittlung der über die Oberfläche abgegebenen Wärmemenge wurden für die in Abschnitt 3.7.1 beschriebenen DEWAR-Gefäße und einen vorhandenen Technikumsreaktor die speziellen Wärmedurchgangskoeffizienten  $KD$  als Gerätekonstante bestimmt. Dieser wurde aus dem Verlauf der Abkühlung von darin befindlichem warmen Wassers berechnet. Der dabei entstehende Fehler durch den unterschiedlichen Wärmeübergang zwischen Wasser und Reaktorwand bzw. Rottematerial und Reaktorwand wurde vernachlässigt.

Für den vom Wasser abgebenden Wärmestrom  $\dot{Q}$  gilt:

$$\dot{Q} = -KD \cdot (T_i - T_a) \quad [35]$$

und

$$\dot{Q} = m_L \cdot c_{p,L} \cdot \frac{dT_i}{dt} \quad [36]$$

$T_i$ : Temperatur im Reaktor  
 $T_a$ : Temperatur der Reaktorumgebung

$m_L$ : Masse des im Behälter befindlichen Wassers  
 $c_{p,L}$ : spezifische Wärmekapazität

Für  $(T_i - T_a)$  wird vereinfachend  $\Delta T$  geschrieben. Unter der Voraussetzung  $T_a = \text{konstant}$  kann  $\frac{dT_i}{dt} \approx \frac{d(T_i - T_a)}{dt} = \frac{d(\Delta T)}{dt}$  angenommen werden.

Aus Gleichung [35] und [36] folgt

$$\frac{-KD}{m_L \cdot c_{p,L}} dt = \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} \quad [37]$$

Nach Integration von Gleichung [37] ergibt sich

$$\Delta T(t) = \Delta T(t=0) \cdot e^{\frac{-KD}{m_L \cdot c_{p,L}} t} \quad [38]$$

Die speziellen Wärmedurchgangskoeffizienten  $KD$  wurden durch Anpassung der Gleichung [38] an die gemessene Abkühlung des Wassers im Reaktor bestimmt. Diese betragen für die DEWAR-Gefäße 0,25 W/K und für den Technikumsreaktor 2,19 W/K. Unter der Annahme eines Belüftungsvolumenstromes von 50 l/h, einer Außentemperatur von 20 °C und der Annahme einer relativen Luftfeuchte der Zuluft von 40 % ergeben sich für die DEWAR-Gefäße die in Abb. 22 dargestellten Verhältnisse. Die Abbildung zeigt die über die Oberfläche und die mit dem Luftstrom abgegebene Wärme. Abb. 23 zeigt die Wärmeabgabe mit der Abluft bzw. über die Oberfläche für einen Technikumsreaktor mit einem Volumen von 0,256 m<sup>3</sup> (Ø 0,56 m · 1,04 m).

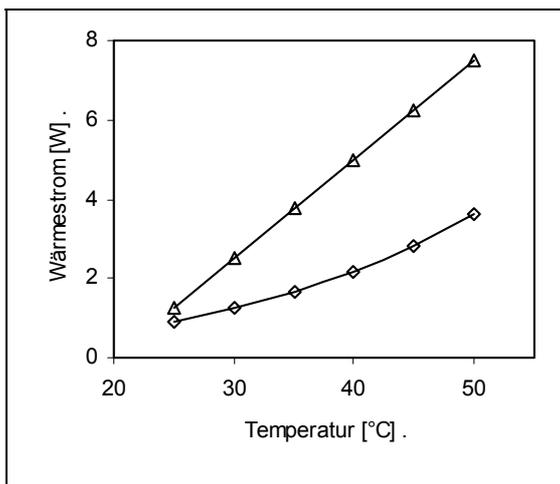


Abb. 22: Wärmestrom aus einem DEWAR-Gefäß mit der Abluft (◇) bzw. über die Oberfläche (Δ)

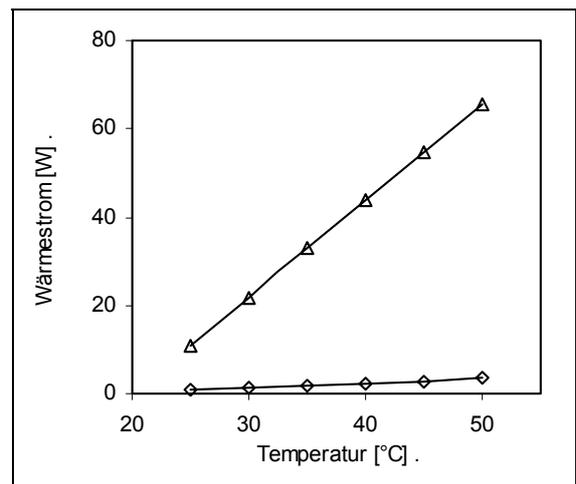


Abb. 23: Wärmestrom aus einem Technikumsreaktor mit der Abluft (◇) bzw. über die Oberfläche (Δ)

In Anlehnung an die von HOGAN et al. [1989] und JÄGER [1997] beschriebenen Laboranlagen zur Kompostierung wurde eine Versuchsanlage zur Simulation des realen Rotteprozesses gebaut. Die in Abb. 24 dargestellte Anlage besteht aus einem Festbettreaktor

( $\varnothing$  0,25 m · 0,5 m; 23,5 l für das Festbett nutzbare Volumen) der mit einem Bioreaktor für Prozessflüssigkeit ( $\varnothing$  0,12 m · 0,15 m; 1,7 l) verbunden ist. Damit besteht die Möglichkeit der Perkolation von Prozessflüssigkeit über das Rottematerial mit dem Ziel der Beeinflussung des Rotteprozesses. Durch die Perkolation mit Prozessflüssigkeit sollte die Abfuhr von Wärme, die Zufuhr von Nährstoffen und Kosubstrat und die Steuerung des pH-Wertes ermöglicht und die Austrocknung der Rotte verhindert werden. Zur Steuerung des pH-Wertes konnte aus Vorratsbehältern Säure bzw. Lauge in den Bioreaktor gepumpt werden. Genutztes Kosubstrat wurde direkt in den Flüssigkeitskreislauf gepumpt.

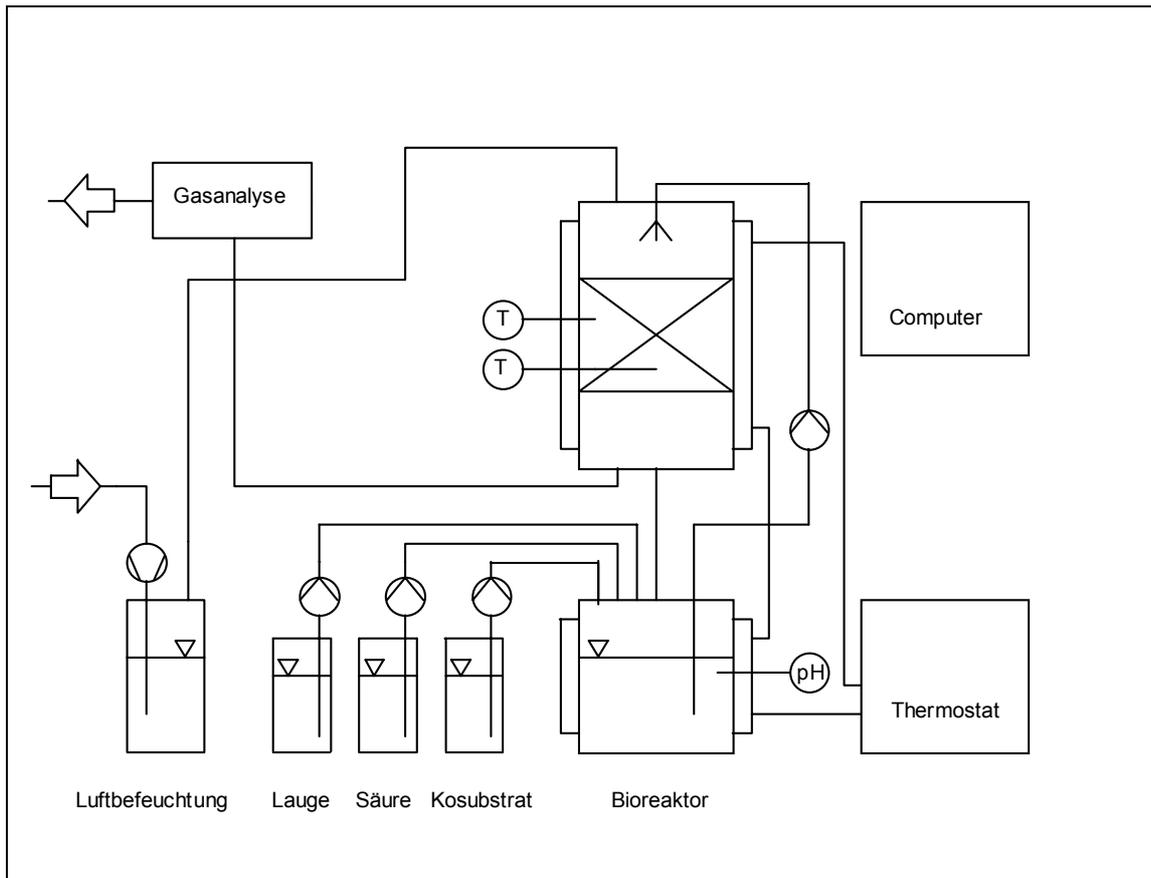


Abb. 24: Versuchsanlage zur realen Simulation des Rotteprozesses mit der Möglichkeit zur Perkolation von Prozessflüssigkeit (Signalflüsse nicht dargestellt)

Der Festbettreaktor und der Bioreaktor für die Prozessflüssigkeit wurden mit einem Doppelmantel zur Thermostatierung versehen. Die Wärmeabgabe über die Oberfläche der Rotte ist von der Temperaturdifferenz zwischen Rotte und Heizmantel abhängig, so dass durch die Steuerung der Temperatur des Heizmediums die Wärmeabgabe über die Oberfläche des Rottematerials vorgegeben werden kann. Zur Steuerung der Versuchsanlage wurde ein Programm in Turbo Pascal geschrieben. Die im Inneren des Festbettreaktors gemessene Temperatur wurde vom angeschlossenen Computer im Intervall von einer Minute erfasst. Daraus wurde entsprechend den eingestellten Vorgaben (Abb. 25) die Solltemperatur für das Heizmedium berechnet und am Thermostat (UKS 1000, Fa. LAUDA, Deutschland) eingestellt.

Durch die Regelung der Temperatur des Heizmediums wurde die Energieabgabe des Systems durch Wärmeleitung gesteuert. Der Reaktor ist als Ausschnitt aus dem Kern einer Kompostmiete interpretierbar und erlaubt die Simulation des kompletten Rotteprozesses.

**Thermostatsteuerung**

**Genutzte Kanäle zur Sollwertvorgabe**

1    2    3    4    5    6    7    8

**Übertragungsfunktion**

TS =  +  TM +  TM<sup>2</sup> +  TM<sup>-2</sup>

TS: Sollwert in Kelvin    TM: Meßwert in Kelvin

**Am Thermostat eingestellter Sollwert [°C] :**

**Begrenzung Sollwert [°C]**

**Minimum :**       **Maximum :**

OK    Abbruch

Abb. 25: Dialog zum Einstellen der Steuerungsoptionen für die Versuchsanlage zur realen Simulation des Rotteprozesses

### 3.7.3.2 Versuch zur Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation und Variation der Belüftung

Der Versuch zur Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation mit Prozessflüssigkeit erfolgte mit Kiefernholz (Abb. 15) das nach der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Methode mit jeweils 2000 mg/kg Phenanthren, Anthracen und Pyren beladen wurde. Das Holz wurde 24 h in Mineralsalzmedium (Tab. 12), welches 4,5 g/kg Harnstoff enthielt, gewässert. Anschließend wurde eine 3 kg trockenem Holz entsprechende Menge mit 0,6 kg Melasse (Fa. SÜDZUCKER, Deutschland) vermischt und in den Reaktor eingefüllt.

Der Volumenstrom der Belüftung wurde in einem Bereich von 300...1000 ml/min variiert.

Eine Perkolation mit 1,6 l Prozessflüssigkeit erfolgte vom 1. bis 3. Tag, vom 9. bis 13. Tag und von 23. bis 34. Tag im Abstand von drei Stunden für 15 Minuten. Die vom 9. Bis 13. Tag und von 23. bis 34. Tag perkolierte Prozessflüssigkeit enthielt jeweils 300 g Melasse. Der Volumenstrom betrug 2 l/min. Der pH-Wert der Prozessflüssigkeit wurde mit 1 N HCl auf einen Wert von 6 geregelt.

### 3.7.4 PAK-Abbau durch isolierte Laccase

Im Versuch zur Oxidation von Anthracen in Pufferlösung wurden die in Tab. 14 dargestellten Versuchsansätze miteinander verglichen. Die Untersuchungen wurden in 10 ml Probefläschen durchgeführt. Diese wurden bei einer Temperatur von 30 °C unter schütteln (130 min<sup>-1</sup>) inkubiert. Die Anthracenkonzentration je Versuchsansatz betrug 20 mg/l, das entspricht einer Masse von 40 µg je Ansatz. Es wurde mit der Laccase SP 850 gearbeitet. Die Laccaseaktivität in jedem Versuchsansatz betrug zu Beginn 4 U/ml. Nach 72 Stunden wurde jeder Versuchsansatz mit 4 ml Acetonitril extrahiert und die verbliebene PAK-Menge mit HPLC bestimmt.

Tab. 14: Übersicht der Versuchsansätze zur Oxidation von Anthracen in Pufferlösung

Nr.	Anthracen-Lsg. [µl]	Tween 80 [µl]	Puffer [µl]	10 mM HBT [µl]	10 mM ABTS [µl]	Laccase [µl]
1	10	200	1790			
2	10	200	1710			80
3	10	200	1510	200		80
4	10	200	1590	200		
5	10	200	1510		200	80
6	10	200	1590		200	
Anthracen-Lösung		4000 mg /l Anthracen in Aceton				
TWEEN 80 <sup>®</sup> -Lösung		20 g/l TWEEN 80 <sup>®</sup> in Wasser				
Puffer		100 mM Natriumacetatpuffer (pH 5)				
HBT und ABTS		jeweils 10 mM/l HBT bzw. ABTS in 100 mM Natriumacetatpuffer (pH 5)				
Laccase		100 U/ml Laccase SP 850				

Bei den Untersuchungen zur Wirkung von Laccase SP 850 auf PAK-beladenes Holz wurde in 10 ml Probefläschen jeweils 0,8 g (TS) PAK-beladenes Holz mit 5 ml 0,1M Natriumacetatpuffer (pH 5), 1mM HBT und 2 g/l TWEEN 80<sup>®</sup> bei 30 °C unter schütteln (130 min<sup>-1</sup>) inkubiert. Das Holz war mit jeweils 2000 mg/kg Phenanthren, Anthracen und Pyren beladen, dies entspricht einer PAK-Menge von 1,6 mg des jeweiligen PAK pro Versuchsansatz. Die eingesetzte Laccasemenge betrug 8 U je Versuchsansatz. Nach 24 und 72 Stunden wurde die verbliebene PAK-Konzentration im Holz, die im Puffer gelöste PAK-Menge sowie die Aktivität der Laccase bestimmt. Alle Versuchsansätze wurden doppelt ausgeführt.

In einem anderen Versuch erfolgte, bei sonst unveränderten Bedingungen eine Nachdosierung von jeweils 8 U Laccase nach 24, 48, 72 und 96 h.

### 3.7.5 Untersuchungen mit isolierten Holzbestandteilen

Die Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Bindung der PAK an die verschiedenen Holzbestandteile auf ihre mikrobielle Verwertung erfolgten mit Cellulose (Fa. J. T. Baker,

USA), Lignin (Abschnitt 3.4) und Kiefernholz. Da die Isolation von möglichst nativen Lignin sehr aufwendig ist, konnte in diesem Versuch nur jeweils 2 g Material eingesetzt werden. In diesem Versuch wurde nur mit 2g/kg Anthracen gearbeitet.

Im beladenem Material wurde mit Mineralsalzmedium (Tab. 12) ein Wassergehalt von 60 % eingestellt. Als Stickstoffquelle wurde Harnstoff eingesetzt, das C/N-Verhältnis betrug zu Versuchsbeginn 120. Die Versuche erfolgten in den in Abb. 26 dargestellten Glasgefäßen. Die gesamte Versuchsanordnung wurde auf 30 °C temperiert. Die Belüftung erfolgte mit einem wassergesättigten Luftstrom von 2 l/h.

Nach 7, 14, 21 und 28 Tagen wurde die Anthracenkonzentration im Versuchsmaterial bestimmt. Nach 28 Tagen erfolgte auch eine Bestimmung der Aktivität ligninolytischer Enzyme. Auf Grund der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials war eine Bestimmung weiterer Parameter nicht möglich.

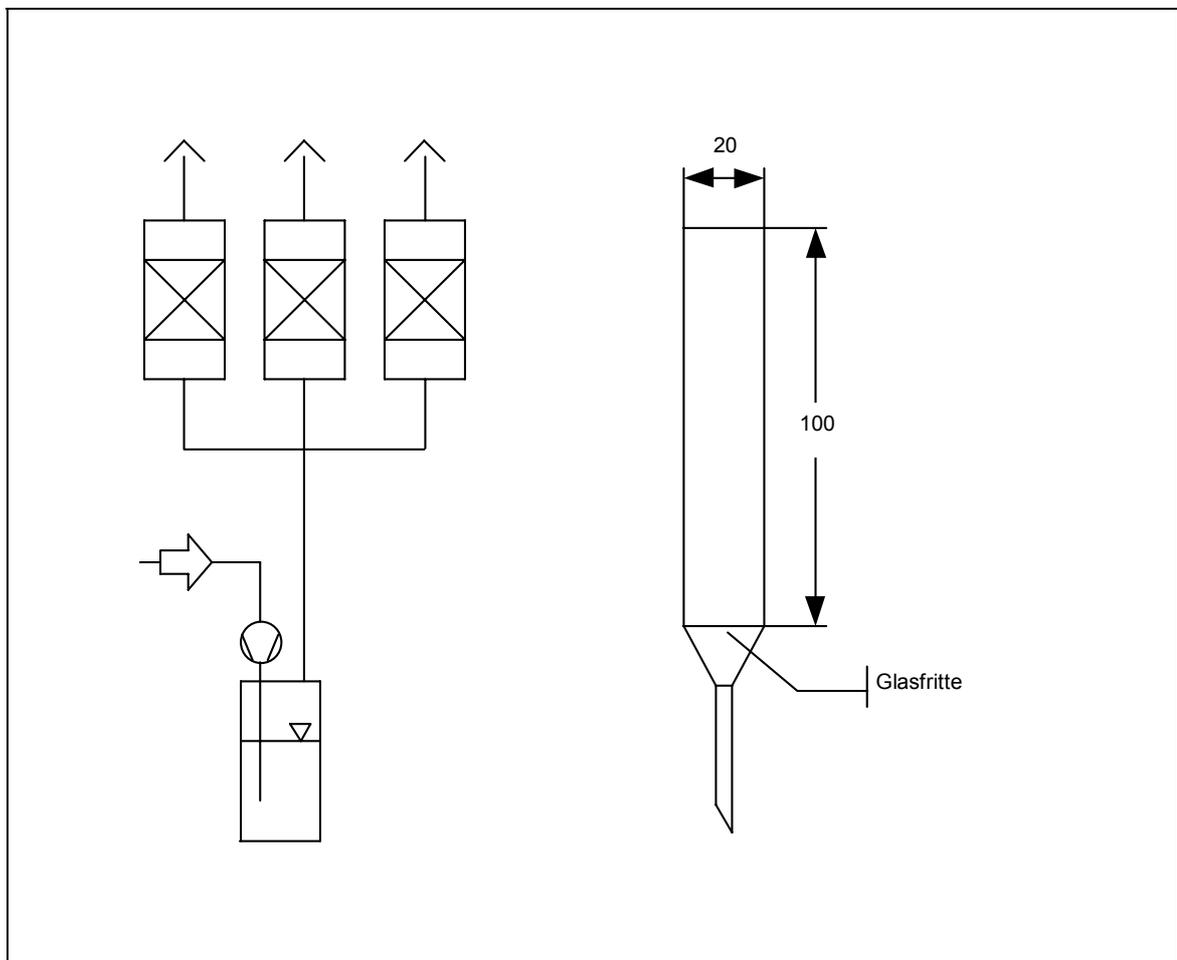


Abb. 26: Versuchsanordnung beim Versuch mit isolierten Holzbestandteilen (Übersicht und Detailskizze der Versuchgefäße)

### 3.7.6 Kompostierung von belastetem Altholz unter *large scale*-Bedingungen

In dem mit dem Praxispartner BAUER & MOURIK UMWELTTECHNIK (Deutschland) durchgeführten Versuch wurden zwei Varianten der Holzkompostierung realisiert:

- die Kompostierung von real belastetem Altholz mit der Zugabe von Gülle
- die Kompostierung von real belastetem Altholz mit der Zugabe von Kompost

Zur Holzkompostierung mit Gülle- und Kompostzusatz lagen Erkenntnisse aus Versuchen im Labor- und Technikumsmaßstab vor, Grünschnittkompost als Zusatz zu belasteten Holz wurde bereits vom Praxispartner getestet. Der Versuch wurde in der in Abb. 27 gezeigten Anlage durchgeführt.

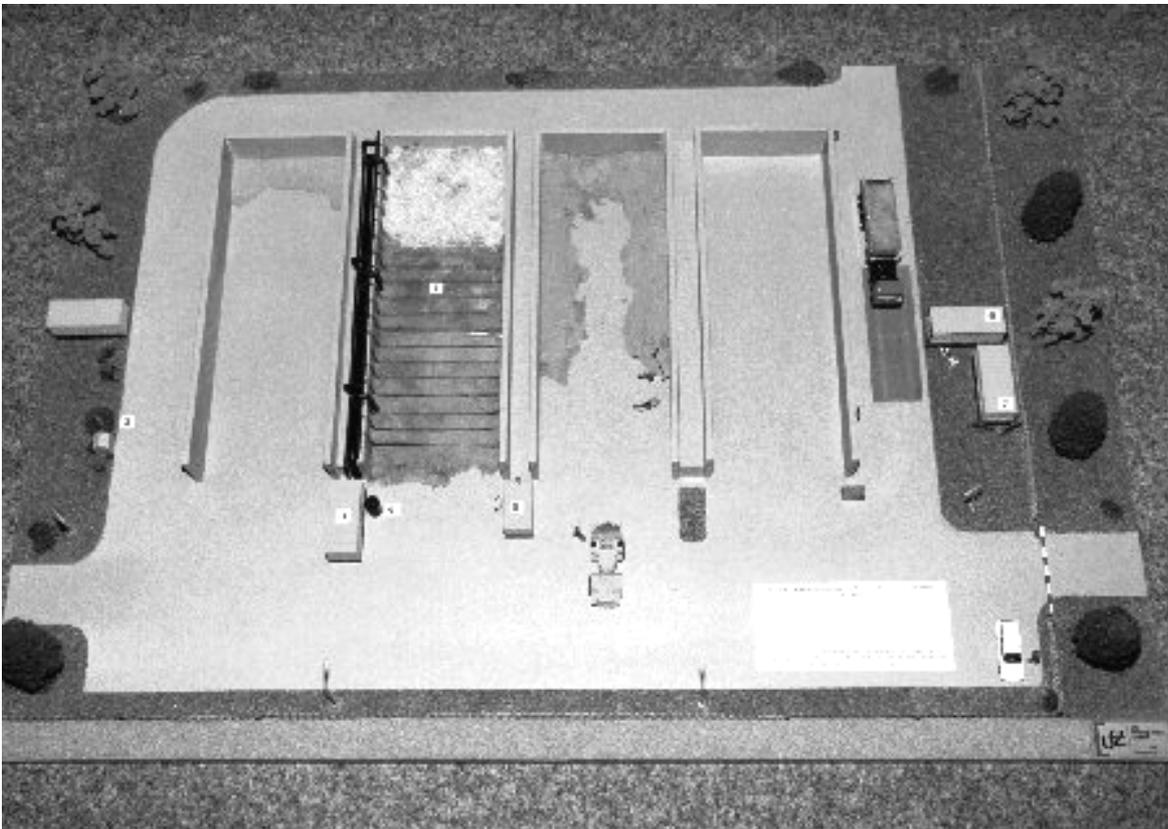


Abb. 27: Modellansicht des Praxisversuches

In einem Versuchsansatz wurden ca. 20 t (TS) geschreddertes PAK-belastetes Altholz (Abb. 18) mit ca. 6 m<sup>3</sup> Schweinegülle vermischt. Aus diesem Rottegemisch wurde in einer Halle eine Tafelmiete mit den Abmessungen 4 m Breite · 6 m Länge · 2 m Höhe errichtet und für einen Zeitraum von 93 Tagen aerob kompostiert. Beim Aufbau der Tafelmiete wurden PVC-Schläuche in den Mietenkörper eingebaut. Durch diese Schläuche war die Messung der Sauerstoffkonzentration im Inneren der Miete möglich. Durch die Luftabsaugung über den Hallenboden wurde die Miete zeitweise belüftet. Im zweiten Versuchs-

ansatz wurde das geschredderte Altholz mit ca. 10 % (w) Kompost vermischt und daraus eine Tafelmiere wie bei dem anderen Versuchsansatz errichtet.

Zur Probenahme wurden gleichmäßig über den Mieterkörper verteilt sechs Löcher von ca. 1 m Tiefe ausgehoben und daraus Proben entnommen. Diese Proben wurden vereinigt und als Mischprobe analysiert.

## 4 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 15 zusammengefasst. In diesem Abschnitt erfolgt eine nach den Versuchen getrennte Darstellung der Ziele und Ergebnisse. Zur Vermeidung von Überschneidungen werden die Ergebnisse im Abschnitt 5 diskutiert.

Tab. 15: Übersicht über die durchgeführten Versuche

Versuchsziel	Ergebnis	Maßstab		Zeit [d]
		$m_{H,r,0}$	Versuchsanlage	
Einfluss der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess (Abschnitt 0)	Keine signifikante Beeinflussung des PAK-Abbaus, starker Anstieg der Humifizierungszahl bei reduzierter Belüftung zu Versuchsbeginn aber Angleichung der Humifizierungszahl zum Ende des Versuches	1,83 kg	Labor (14l)	97
Optimierung der Milieubedingungen für den PAK-Abbau und Rotteverlauf (Abschnitt 4.2)	Optimaltemperatur für den PAK-Abbau um 30 °C, C/N-Verhältnis um 120 ausreichend, günstiger pH-Wert um 7, keine Verbesserung des PAK-Abbaus durch Kosubstrate (Glucose und Melasse)	30 g	Labor (0,75 l)	28
Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolatation und Variation der Belüftung (Abschnitt 4.3)	Keine positive Beeinflussung des Schadstoffabbaus durch Perkolatation, Steuerung des pH-Wertes durch Perkolatation unzureichend, Steuerung der Temperatur durch Perkolatation und Variation der Belüftung möglich	3 kg	Labor (23,5 l)	92
PAK-Abbau durch isolierte Laccase (Abschnitt 4.4)	In Anwesenheit geeigneter Mediatoren durch Laccase katalysierte Oxidation von PAK in Pufferlösung, keine signifikante Reduzierung der PAK-Konzentration bei der Einwirkung von Laccase auf PAK-belastetes Holz	0,8 g	Labor (10 ml)	3 bzw. 6,75
Einfluss der Bindung von PAK an unterschiedliche Holzbestandteile auf deren Abbau (Abschnitt 4.5)	Schnellster Abbau von Anthracen in Holz, bei Cellulose höchste Laccaseaktivität, geringster Abbau und geringste Laccaseaktivität bei Lignin	2 g	Labor (30 ml)	28
Altholzkompostierung unter <i>large scale</i> -Bedingungen, Vergleich mit Kompostierungsversuchen im Labor- und Technikumsmaßstab (Abschnitt 4.6)	Im <i>large scale</i> -Versuch höhere Temperatur als im Labor- und Technikumsreaktor, Reduzierung der Belastung mit EPA-PAK um 95 % in 93 Tagen, Datenmaterial zum Rotteverlauf unter <i>large scale</i> -Bedingungen diente als Grundlage zum Bau einer Laboranlage zur Simulation realer Rottebedingungen	20 t	large scale (48 m <sup>3</sup> )	93

Die in den Abbildungen gezeigten Kurvenverläufe resultieren aus der Verbindung der, in der Anlage dargestellten, Messwerte. Die an den Kurven gezeigten Symbole dienen der Zuordnung der Kurven zur Legende.

#### 4.1 Untersuchungen zum Einfluss der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess

Während des Kompostierungsprozesses erfolgt nicht nur ein Ab- bzw. Umbau organischer Substanz, es erfolgt auch die Neubildung von Huminstoffen [ZIECHMANN, 1996]. Bei aerobem Rotteverlauf (intensive Belüftung) wird ein großer Teil der organischen Substanz schnell bis zu CO<sub>2</sub> oxidiert. Die Humifizierung verläuft langsam, da auch die entstehenden Huminstoffbausteine teilweise oxidativ abgebaut werden. Eine reduzierte Sauerstoffzufuhr führt hingegen zu einer intensiven Humifizierung [BECKMANN, 1992]. Bei sauerstofffreien Zuständen werden durch den vorwiegend anaeroben Stoffwechsel zwar die Bausteine für die Huminstoffbildung bereitgestellt, doch es fehlt die bei einem aeroben Stoffwechsel zur Verfügung stehende Energie, um die großmolekularen Huminstoffe zu synthetisieren [NOVÁK, 1971].

Während der Humifizierung kann ein teilweiser Einbau der PAK in die Huminstoffmatrix erfolgen, die gebundenen PAK sind dann mit Lösungsmittel nicht mehr extrahierbar. Sofern die gebundenen Rückstände nicht remobilisierbar sind, wird auch das als Sanierungserfolg angesehen. BECKMANN (1992) zeigt im Vergleich verschiedener Verfahren der Kompostierung von Biomüll bei der Variante mit reduzierter Sauerstoffzufuhr eine schnellere Humifizierung als bei der Variante mit intensiver Belüftung. Daraus ergab sich der Ansatz zur Untersuchung der Wirkung reduzierter Sauerstoffzufuhr auf den Humifizierungsprozess bei der Kompostierung von Holz. In dem im Labormaßstab durchgeführten Versuch wurde der Einfluss einer anaeroben Phase zu Prozessbeginn auf den PAK-Abbau und die Humifizierung untersucht (Tab. 16).

Tab. 16: Versuchsbedingungen bei den Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess (Details zur Versuchsdurchführung in Abschnitt 3.7.1, Seite 57), die grau hinterlegten Felder kennzeichnen die Zeit der Belüftung in den unterschiedlichen Versuchsansätzen

m <sub>H, tr, 0</sub>		1,83 kg, beladen mit EPA-PAK				
Stickstoffquelle		Schweinegülle				
Belüftung in den unterschiedlichen Versuchsansätzen (d)						
0	2		12	14		97

Bei beiden Versuchsansätzen mit anaerober Phase stieg die Humifizierungszahl zu Versuchsbeginn stärker an als im Kontrollansatz. Nach dem Einschalten der Belüftung wurde

ein Absinken der Humifizierungszahl beobachtet und zu Versuchsende war die Humifizierungszahl im permanent belüfteten Versuch am größten (Abb. 28).

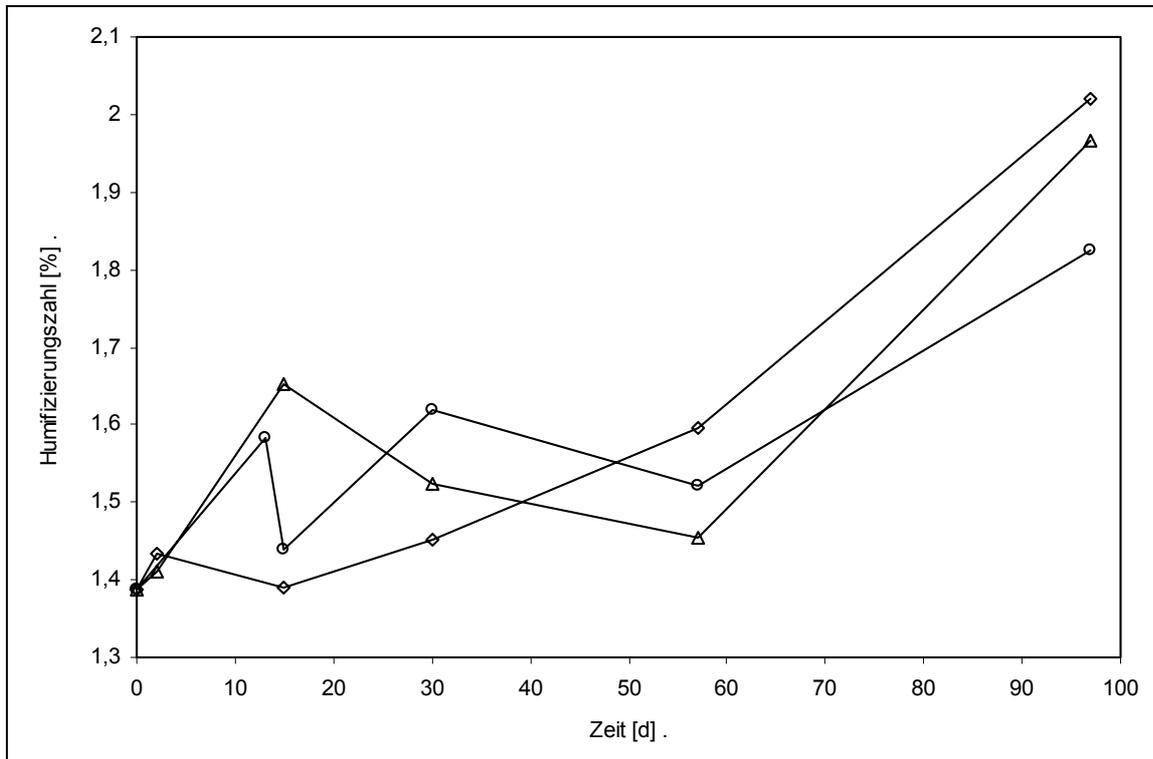


Abb. 28: Humifizierungszahl im Rottsubstrat bei unterschiedlicher Belüftung (◇ permanente Belüftung, △ 12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung, ○ 12 Tage anaerob zu Beginn)

Nach der Soxhlet-Extraktion der PAK aus dem Holz wurde der extrahierte Rückstand mit methanolischer Kalilauge aufgeschlossen. Der Anteil zwischen den mit Aceton extrahierbaren PAK und den PAK im alkalischen Aufschluss verschob sich im Verlauf des Versuches zum alkalischen Aufschluss (Abb. 29). Die mit Lösungsmittel extrahierbaren PAK wurden bevorzugt abgebaut, während sich der PAK-Anteil im alkalischen Aufschluss nicht signifikant änderte. Die Kinetik der Abnahme der extrahierbaren PAK zeigt Parallelen zu anderen Untersuchungen, bei welchen gleichfalls zu Rottebeginn ein schnellerer Abbau der PAK gegenüber der fortgeschrittenen Rotte beobachtet wurde. Im Ausgangsmaterial stellten die Stoffe Phenanthren, Fluoranthren und Pyren den Hauptteil der Belastung. Abb. 30 zeigt die Wiederfindung ausgewählter EPA-PAK im Holz zu den einzelnen Probenahmezeitpunkten.

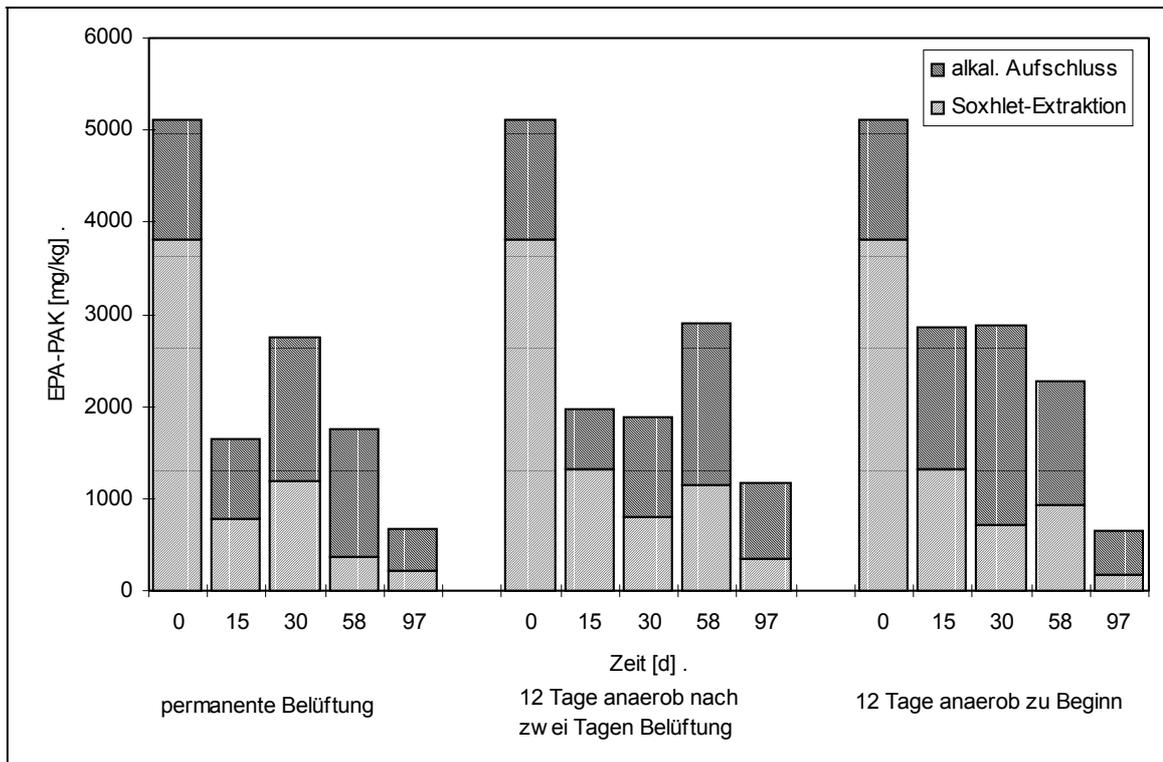


Abb. 29: Konzentration der EPA-PAK während der Kompostierung von PAK-beladenem Altholz bei unterschiedlicher Belüftung

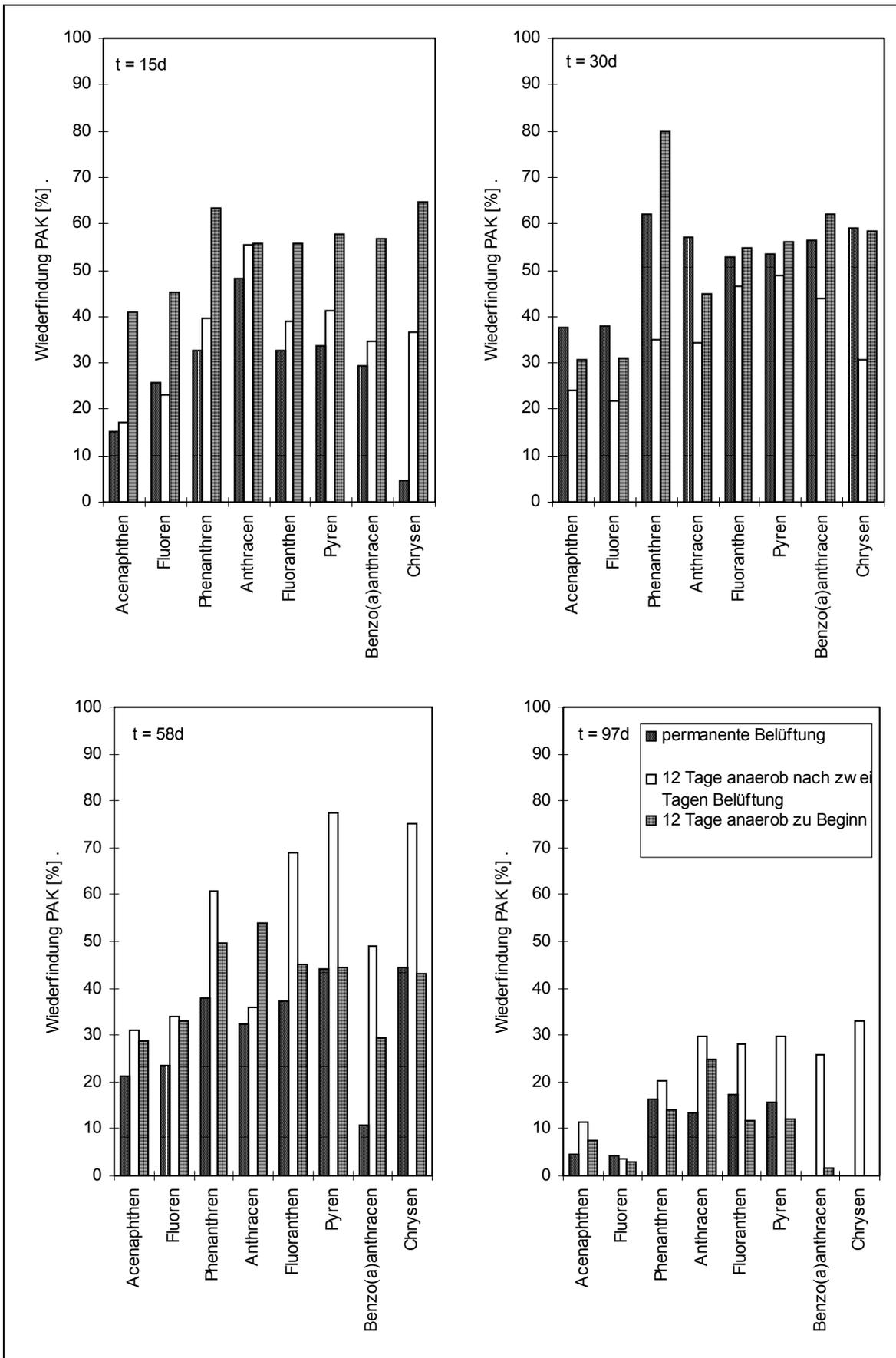


Abb. 30: Wiederfindung ausgewählter EPA-PAK (bezogen auf die Anfangskonzentration) während der Kompostierung von PAK-belastetem Altholz bei unterschiedlicher Belüftung

Bei dem durchgängig belüfteten Versuchsansatz trat zu Rottebeginn ein Stickstoffverlust in Form von austretendem Ammoniak auf (Abb. 31). Diese Verluste waren, nach dem Einschalten der Belüftung, bei den beiden anderen Versuchsansätzen geringer. Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit, die auf einen Einbau von mineralischen Verbindungen in Zellen schließen lässt, erfolgte auch erst mit dem Beginn der Belüftung in den beiden anderen Versuchsansätzen (Abb. 32).

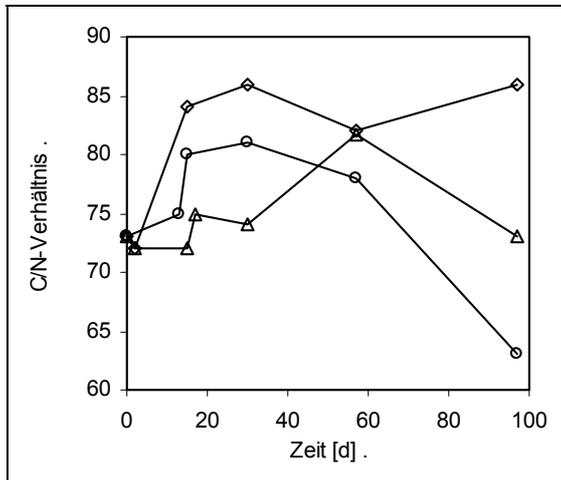


Abb. 31: C/N-Verhältnis im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung (◇ permanente Belüftung, △ 12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung, ○ 12 Tage anaerob zu Beginn)

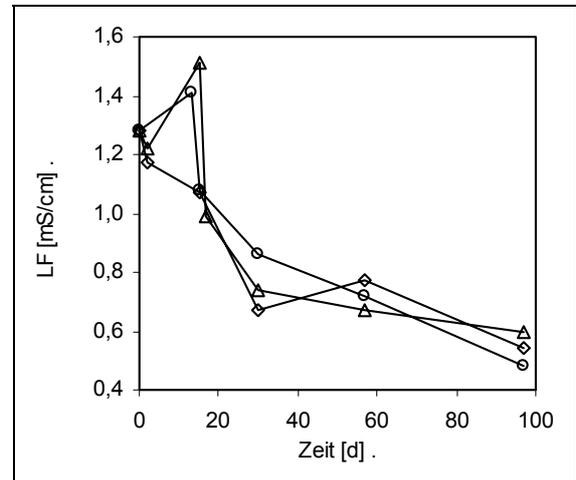


Abb. 32: elektrische Leitfähigkeit im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung (◇ permanente Belüftung, △ 12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung, ○ 12 Tage anaerob zu Beginn)

Die Temperaturentwicklung (Abb. 33) in allen drei Versuchsansätzen wurde deutlich von der Belüftung beeinflusst. Durch die Verwertung leicht zugänglicher Kohlenstoffverbindungen in der Gülle stieg die Temperatur zu Versuchsbeginn stark an. Dazu ist jedoch Sauerstoff notwendig, so dass der Temperaturanstieg im Versuchsansatz, bei dem die Belüftung nach zwei Tagen unterbrochen wurde, auch nach zwei Tagen stagnierte, bzw. stieg im Versuch mit anaerober Phase zu Beginn die Temperatur erst nach Beginn der Belüftung am 12. Tag an. Der Vergleich der O<sub>2</sub>-Verbrauchsrate, der CO<sub>2</sub>-Bildungsrate (Abb. 34) und des mit dem gebildeten CO<sub>2</sub> aus der Rotte ausgetragenen Kohlenstoffs (Abb. 35) bestätigt noch einmal die fast identischen Rotteverläufe in den drei Versuchsansätzen. Es wird auch deutlich, dass der anfängliche Stickstoffverlust im Versuchsansatz mit permanenter Belüftung sich nicht negativ auf den Rotteverlauf auswirkte.

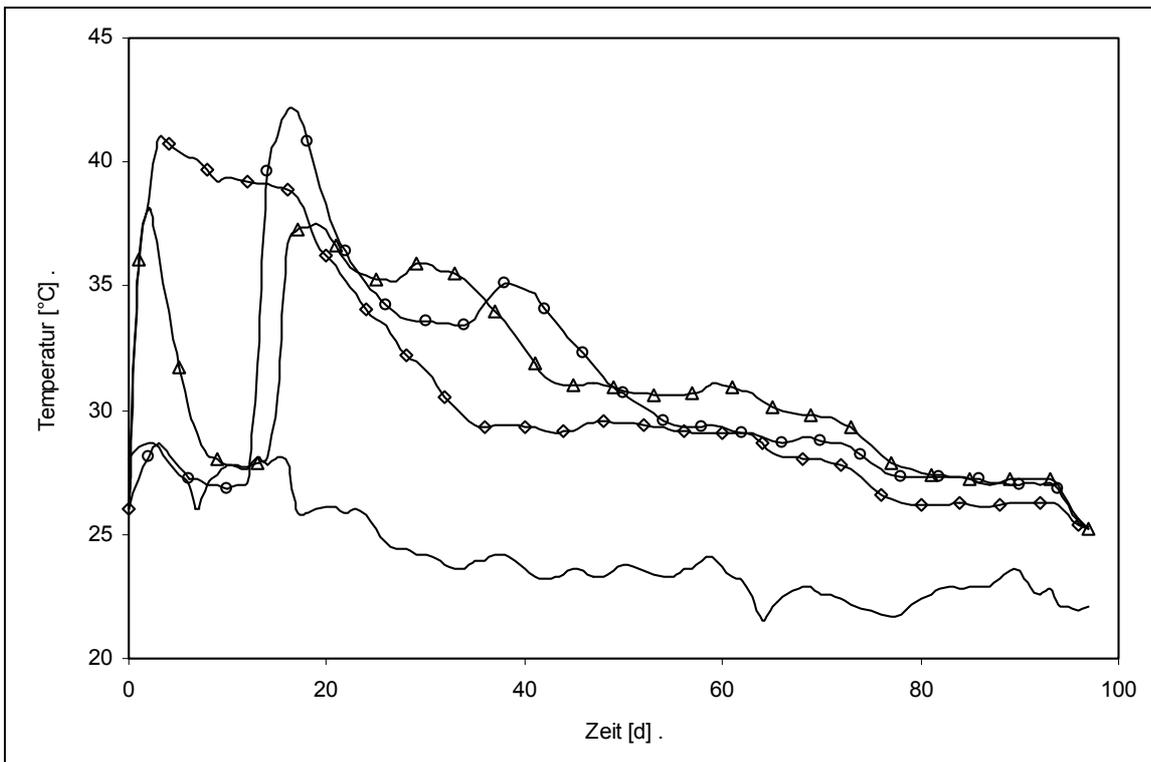


Abb. 33: Temperaturverlauf im Rotte substrat bei unterschiedlicher Belüftung ( $\diamond$  permanente Belüftung,  $\triangle$  12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung,  $\circ$  12 Tage anaerob zu Beginn, keine Markierung: Umgebungstemperatur)

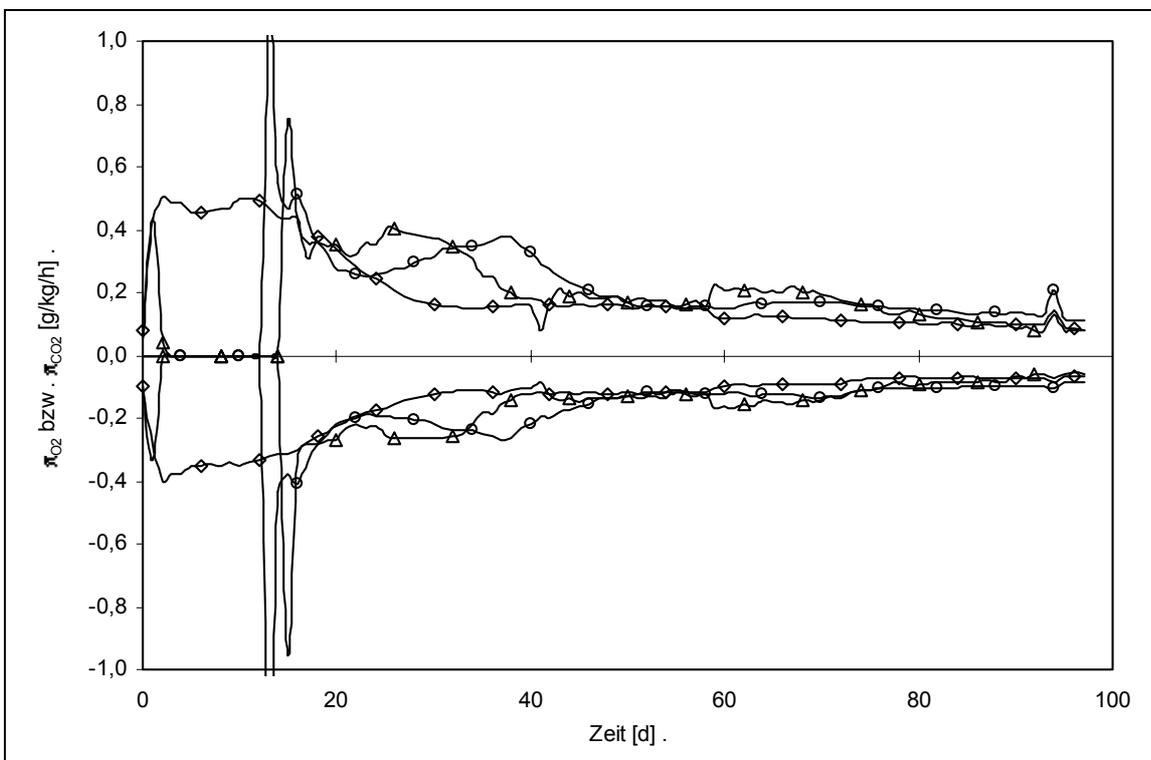


Abb. 34: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spez.  $O_2$ -Verbrauchsrate (negativ) bzw. spez.  $CO_2$ -Bildungsrate (positiv) bei unterschiedlicher Belüftung ( $\diamond$  permanente Belüftung,  $\triangle$  12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung,  $\circ$  12 Tage anaerob zu Beginn)

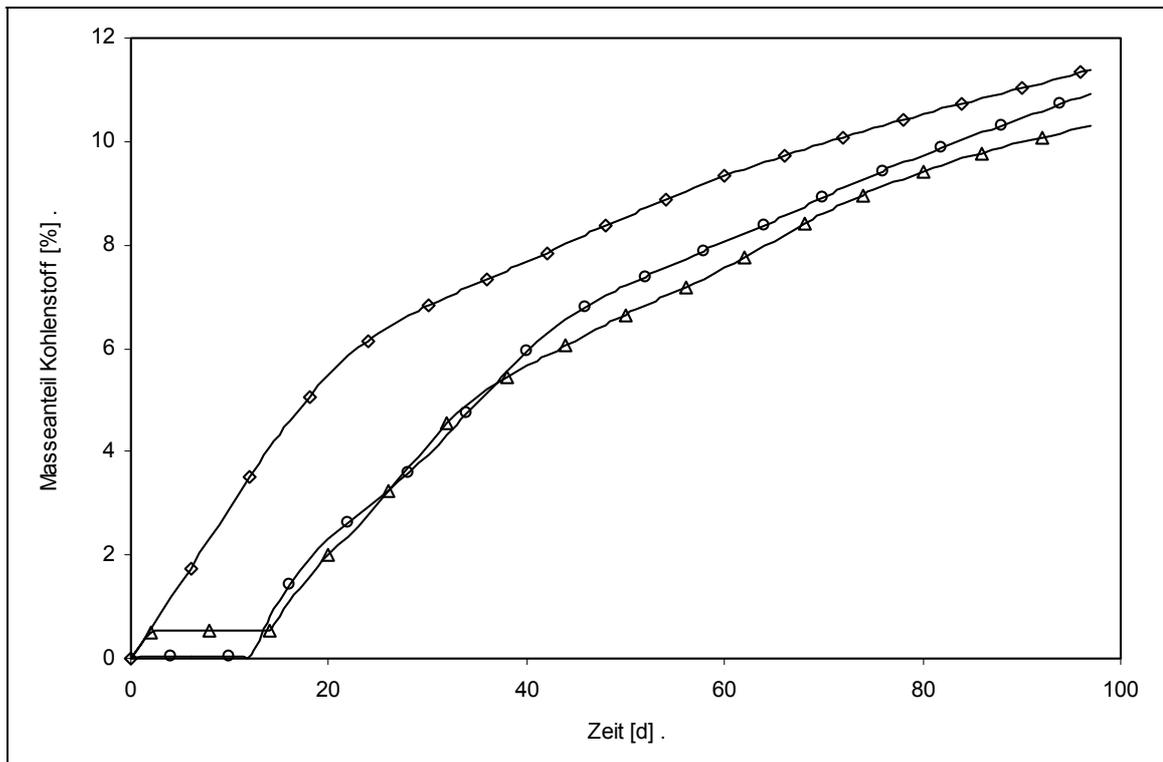


Abb. 35: Bei unterschiedlicher Belüftung mit dem gebildeten  $CO_2$  ausgetragener Kohlenstoff, Masseanteil bezogen auf den Kohlenstoff im Holz (◇ permanente Belüftung, △ 12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung, ○ 12 Tage anaerob zu Beginn)

## 4.2 Optimierung der Milieubedingungen für den PAK-Abbau und Rotteverlauf

Die Ergebnisse der Versuche zur Optimierung der Milieubedingungen für den Schadstoffabbau bei der Kompostierung von PAK-belastetem Holz sind in Tab. 17 zusammengefasst. Diese Versuche wurden mit artifiziell kontaminiertem Holz durchgeführt, danach erfolgte unter optimierten Bedingungen ein Versuch mit real kontaminiertem Altholz.

Tab. 17: Zusammenfassung zu den durchgeführten Versuchen zur Optimierung der Milieubedingungen für den Schadstoffabbau bei der Kompostierung von PAK-belastetem Holz (Details zur Versuchsdurchführung im Abschnitt 3.7.2, Seite 58)

Variierter Parameter	Sonstige Bedingungen	Ergebnis
Temperatur (20, 30, 40, 50 °C)	Wassergehalt ca. 60 % (w) C/N-Verhältnis zu Beginn 75	Bester PAK-Abbau bei 30 °C
C/N-Verhältnis (20, 40, 80, 120, 200, 300, 400, 750)	Wassergehalt ca. 60 % (w) Temperatur 30 °C	C/N-Verhältnis von 120...200 ausreichend
Glucose als Kosubstrat (0, 0,5, 1, 2, 5 % (w))	Wassergehalt ca. 60 % (w) Temperatur 30 °C C/N-Verhältnis zu Beginn 180...200	Keine Beeinflussung des PAK-Abbaus durch das Kosubstrat
Glucose als Kosubstrat (0, 10, 50 % (w)) und unterschiedlicher N-Gehalt	Wassergehalt ca. 60 % (w) Temperatur 30 °C	Keine Aktivierung ligninolytischer Enzyme durch Stickstoffmangel
Melasse als Kosubstrat (0, 10, 20, 30, 50 % (w))	Wassergehalt ca. 60 % (w) Temperatur 30 °C C/N-Verhältnis zu Beginn 40...120 (abhängig vom Melassezusatz)	erhöhte CO <sub>2</sub> -Produktion auch nach Verbrauch der zugegebenen Melasse Starker Anstieg des pH-Wertes bei hohem Melassezusatz
pH-Wert(4, 5, 6, 7, 8)	Wassergehalt ca. 60 % (w) Temperatur 30 °C C/N-Verhältnis zu Beginn 140...170	Bester PAK-Abbau im neutralem Bereich

#### 4.2.1 Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf den Abbau von PAK bei der Kompostierung von belastetem Holz

Aus allen erfassten Parametern wird deutlich, dass die optimale Temperatur für die Kompostierung von PAK-belastetem Holz bei ca. 30 °C liegt. Alle drei eingesetzten PAK wurden bei 30 °C in 28 Tagen am weitesten abgebaut (Abb. 36 und Abb. 37). Im bei 30 °C temperierten Versuchsansatz wurde auch die höchste CO<sub>2</sub>-Produktion gemessen, wodurch die höchste mikrobielle Aktivität in dieser Variante angezeigt wird (Abb. 38 und Abb. 39). Als Stickstoffquelle wurde Harnstoff eingesetzt. Die jeweils starke CO<sub>2</sub>-Produktion zu Versuchsbeginn hat ihre Ursache in der Verwertung des Kohlenstoffs im Harnstoff und in der Verwertung leichtabbaubarer Holzbestandteile (Holzpolyose). Die Gesamtproduktion an CO<sub>2</sub> in den ersten fünf Versuchstagen war bei 20 °C, 30 °C und 40 °C fast gleich, die maximale CO<sub>2</sub>-Bildungsrate war bei 30 °C am größten. Die anhand der geringen CO<sub>2</sub>-Bildung bei 50 °C gemessene mikrobielle Aktivität erklärt auch den geringen Schadstoffabbau bei dieser Temperatur. Der bei allen Versuchsansätzen zu beobachtende Stickstoffverlust war bei 50 °C am größten (Abb. 40). Dies weist daraufhin, dass der Stickstoff weniger in Biomasse gebunden wird und somit zu einem größeren Teil mit der Abluft ausgetragen wurde. Während der Anstieg der Humifizierungszahl bei 30 °C am größten war, erfolgte bei 50 °C keine Änderung (Abb. 41). Ein Hinweis auf einen geringeren Anteil an Biomasse in der Rotte bei 50 °C ist auch der bei dieser Temperatur gemessene höchste Wert der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 43). Ein Sinken der elektrischen Leitfähigkeit bei den anderen Temperaturen zeigt, wenn andere Verlustmöglichkeiten wie z. B. Ausspülen nicht bestehen, den Einbau von Mineralstoffen in die Biomasse an.

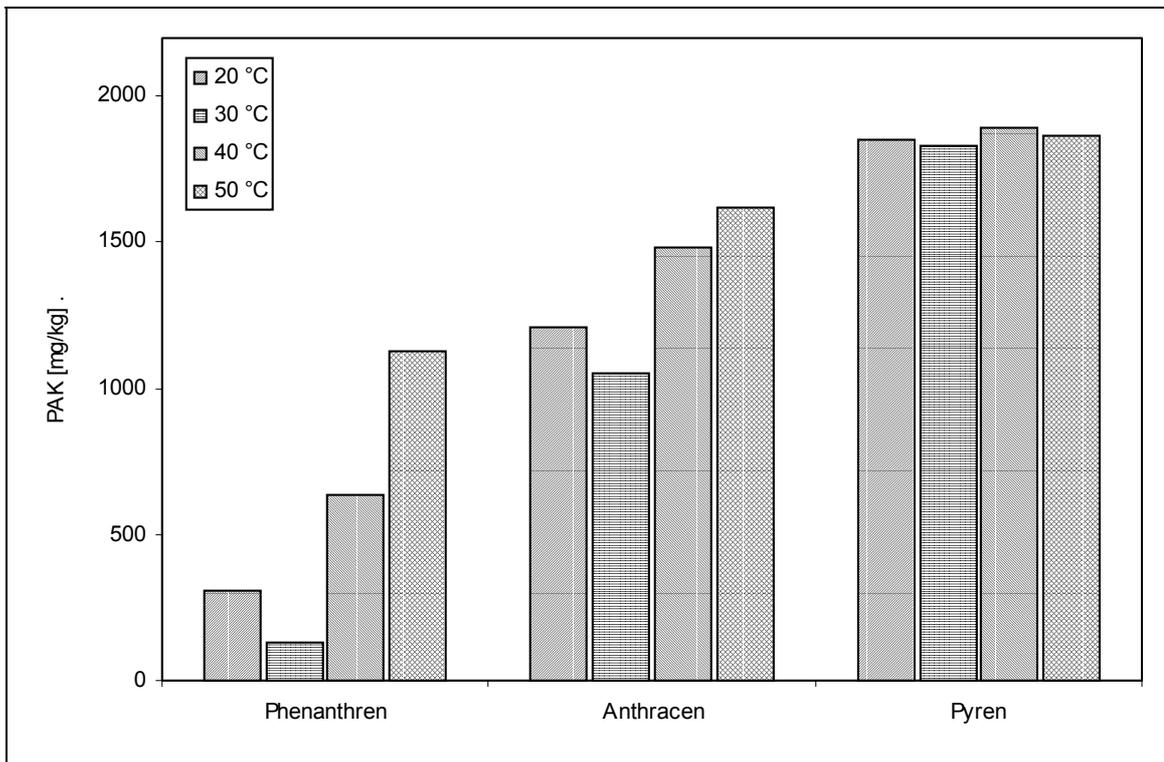


Abb. 36: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei verschiedenen Temperaturen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

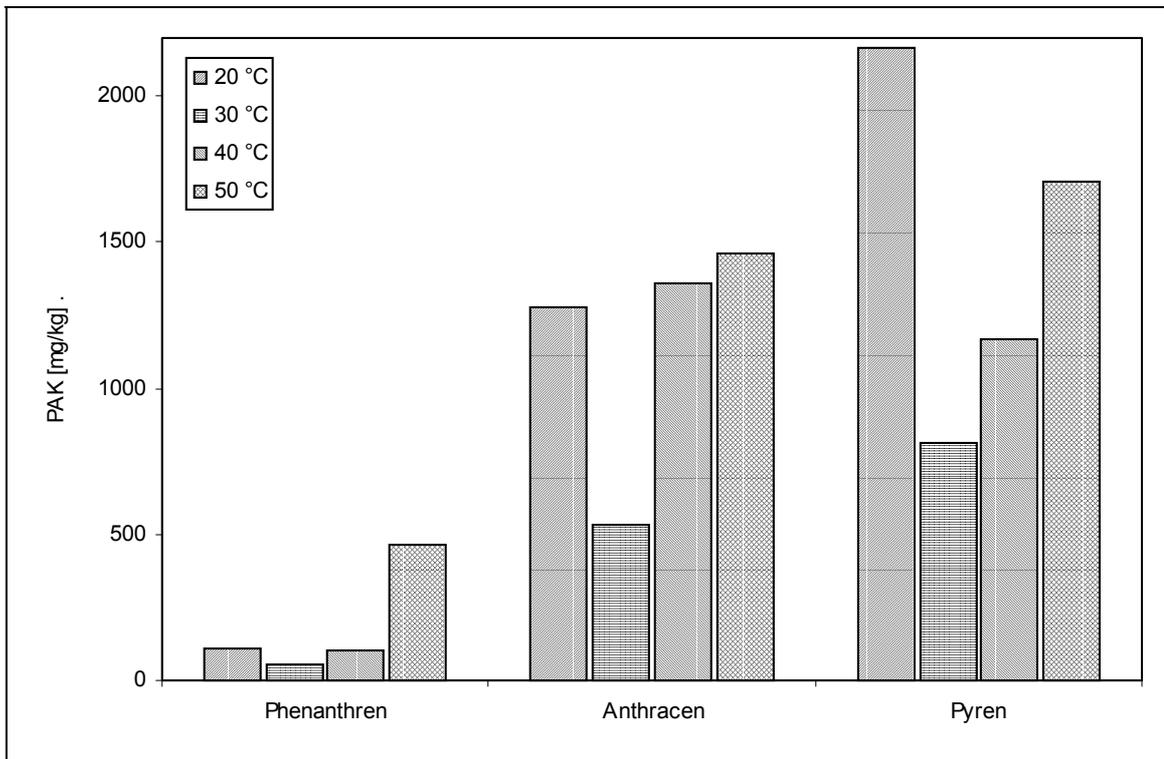


Abb. 37: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei verschiedenen Temperaturen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

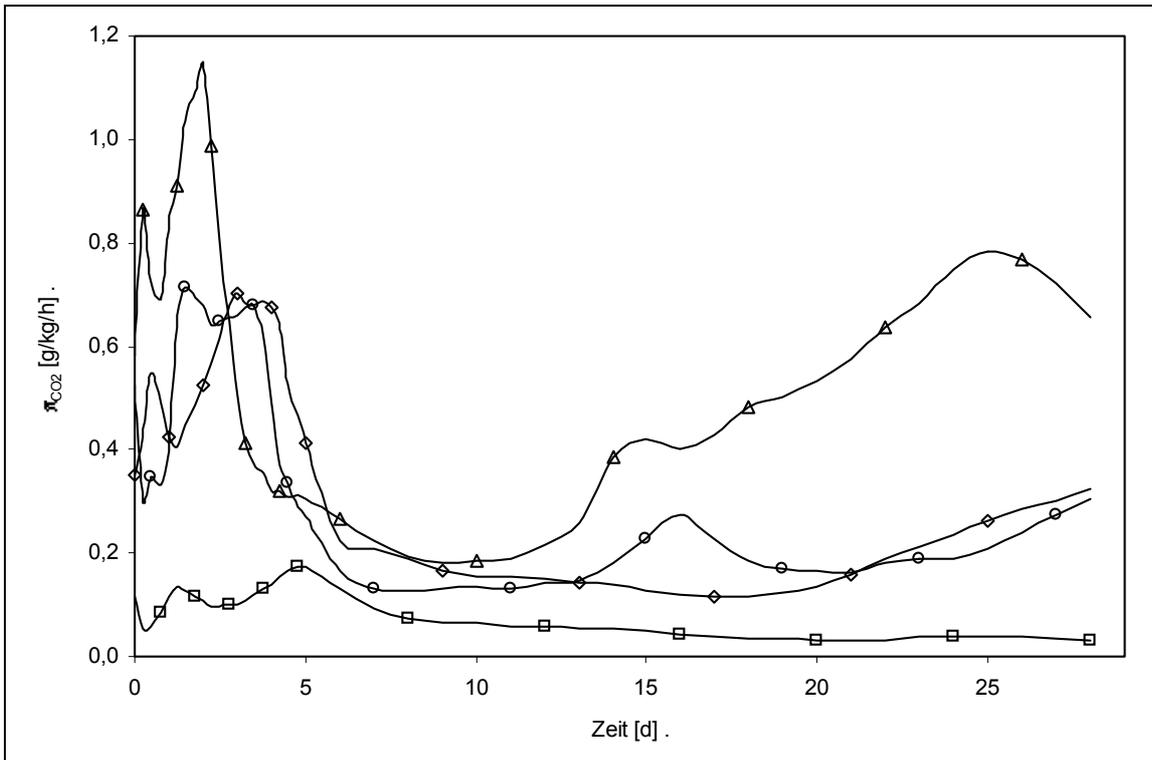


Abb. 38: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische CO<sub>2</sub>-Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen (◇ 20 °C, △ 30 °C, ○ 40 °C, □ 50 °C)

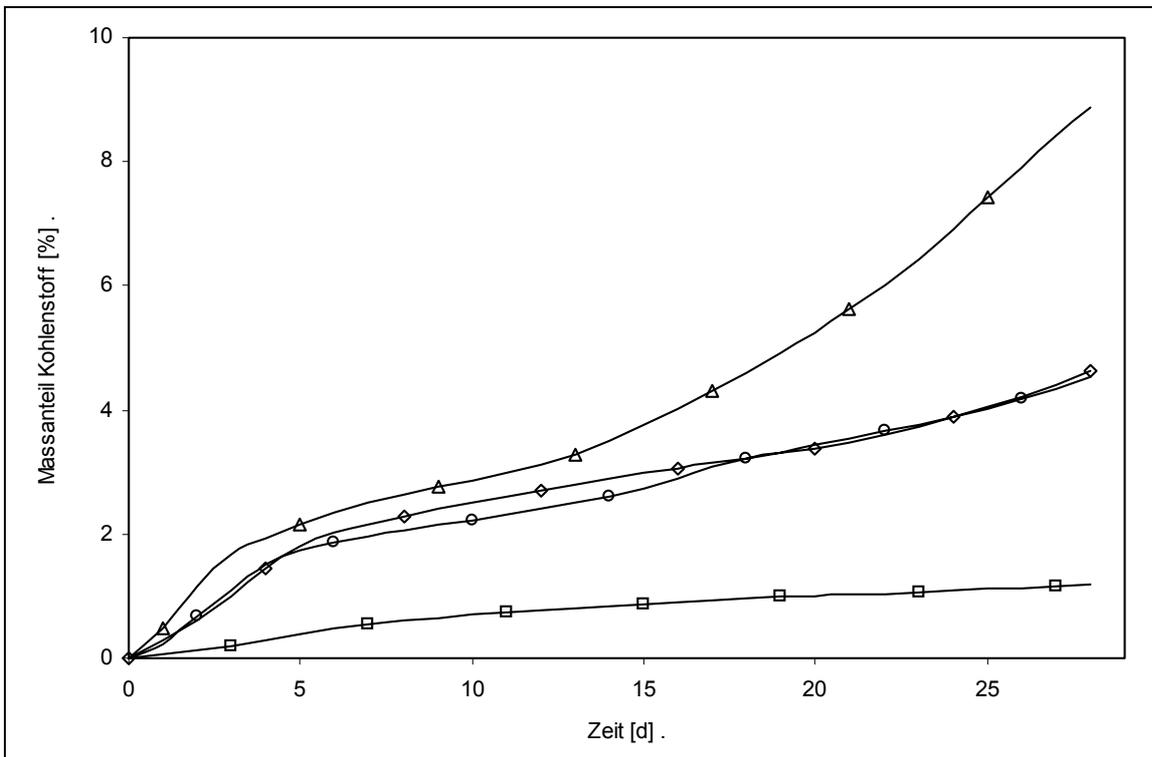


Abb. 39: Anteil des während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen mit dem gebildeten CO<sub>2</sub> ausgetragenen Kohlenstoffs (◇ 20 °C, △ 30 °C, ○ 40 °C, □ 50 °C)

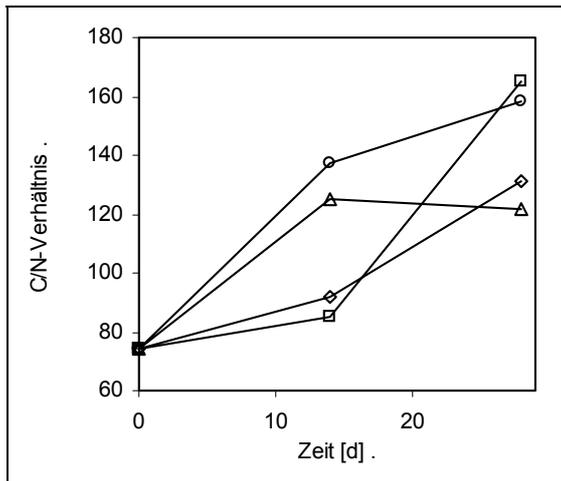


Abb. 40: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen (◇ 20 °C, △ 30 °C, ○ 40 °C, □ 50 °C)

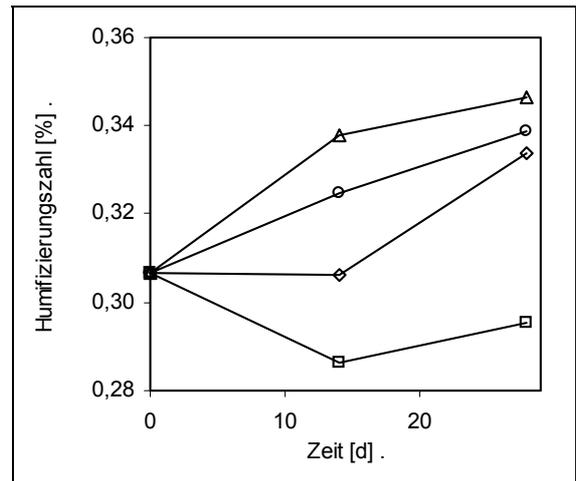


Abb. 41: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen (◇ 20 °C, △ 30 °C, ○ 40 °C, □ 50 °C)

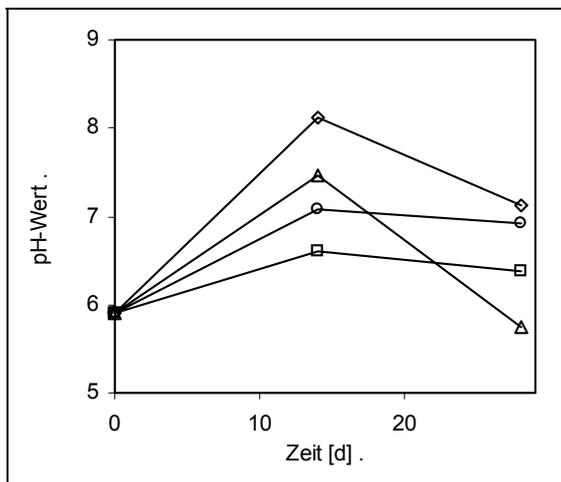


Abb. 42: pH-Wert bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen (◇ 20 °C, △ 30 °C, ○ 40 °C, □ 50 °C)

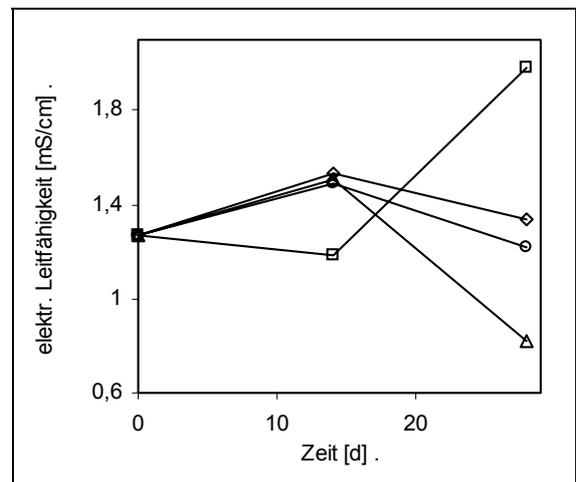


Abb. 43: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen (◇ 20 °C, △ 30 °C, ○ 40 °C, □ 50 °C)

#### 4.2.2 Untersuchungen zum Einfluss des Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnisses auf den Abbau von PAK bei der Kompostierung von belastetem Holz

Der Einfluss des C/N-Verhältnisses auf den Schadstoffabbau bei der Kompostierung von PAK-belastetem Holz wurde für den Bereich von 20 bis 750 untersucht. Das C/N-Verhältnis von 750 entspricht dabei dem vollständigen Verzicht auf eine zusätzliche Stickstoffquelle, bei allen anderen Versuchsansätzen erfolgte die Stickstoffsupplementierung mit Harnstoff. Ausgehend von den Ergebnissen des Versuches zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf den PAK-Abbau wurde bei einer Temperatur von 30 °C gearbeitet. Bis auf die Versuchsvariante ohne zusätzliche Stickstoffquelle wurde kein signifikanter Unterschied im Schadstoffabbau zwischen den einzelnen Versuchsansätzen festge-

stellt (Abb. 44 und Abb. 45). Die mikrobielle Aktivität, ausgedrückt durch die CO<sub>2</sub>-Produktion (Abb. 46 und Abb. 47), war jedoch abhängig vom C/N-Verhältnis (Abb. 48). Im Versuchsansatz ohne zusätzliche Stickstoffquelle war die CO<sub>2</sub>-Produktion sehr gering. Bei den anderen Versuchsansätzen erfolgte, abhängig von der zugesetzten Harnstoffmenge, eine starke CO<sub>2</sub>-Bildung zu Versuchsbeginn durch die Freisetzung aus dem Harnstoff. Nach ca. fünf Tagen sank bei diesen Versuchsansätzen die CO<sub>2</sub>-Produktion auf 0,1...0,2 g/kg/h und stieg danach wieder an. Die Humifizierungszahl zeigte bei der Variante ohne zusätzliche Stickstoffquelle den geringsten Anstieg (Abb. 49). Den Verlust von Stickstoff während der Kompostierung zeigt Tab. 18. Bei einem C/N-Verhältnis über 120 traten keine messbaren Stickstoffverluste auf. Die CO<sub>2</sub>-Bildungsrate lag bei den Versuchsansätzen mit einem C/N-Verhältnis über 120 zu Versuchsende unter der CO<sub>2</sub>-Bildung der anderen Varianten. Daraus lässt sich ableiten, dass zur Erzielung einer hohen mikrobiellen Aktivität in der Rotte und für den Abbau der PAK während der Kompostierung ein C/N-Verhältnis zwischen 120 und 200 ausreicht. Die Minimierung von Stickstoffverlusten ist auch unter dem Aspekt von Bedeutung, dass der Stickstoff zum Teil als das Treibhausgas Ammoniak aus der Rotte ausgetragen wird.

Der pH-Wert im Rottesubstrat (Abb. 50) stieg zu Versuchsbeginn leicht an. Dabei war ein Zusammenhang mit der Stickstoffkonzentration zu erkennen. Die Ursache ist das teilweise hydrolysieren des Harnstoffs. Die elektrische Leitfähigkeit im Rottesubstrat (Abb. 51) zeigte den aus anderen Versuchen bekannten Verlauf.

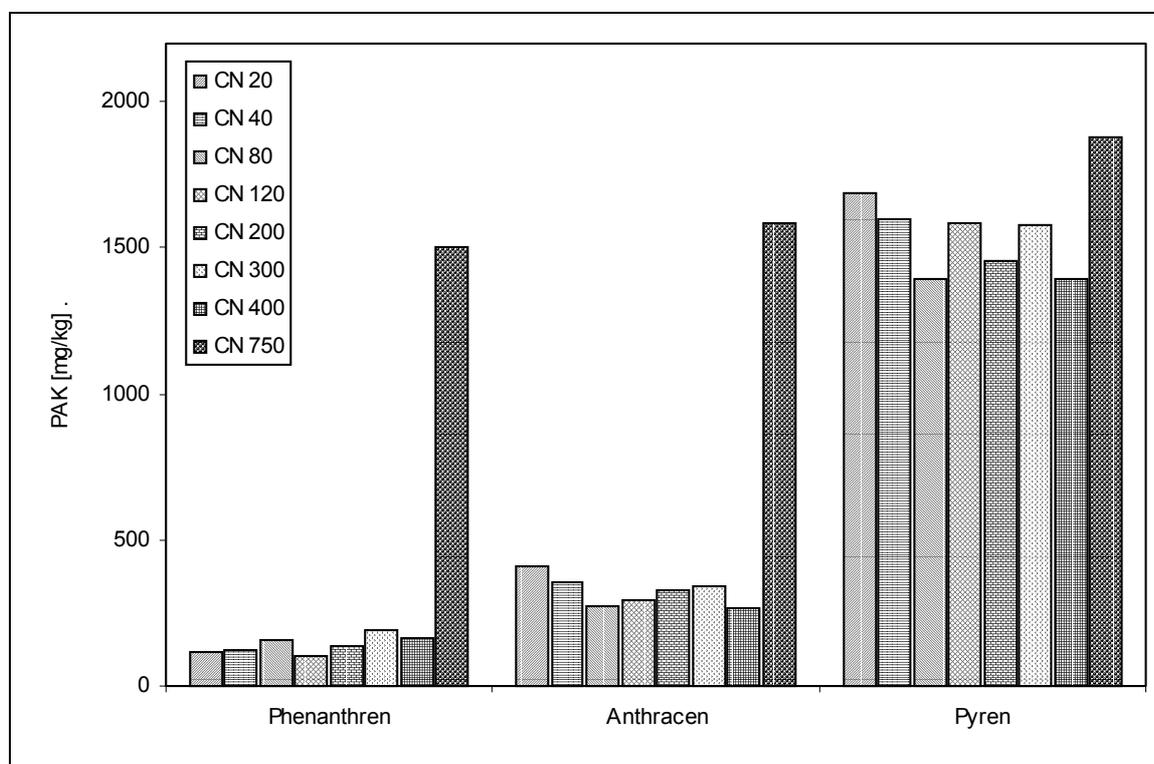


Abb. 44: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei verschiedenen C/N-Verhältnissen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

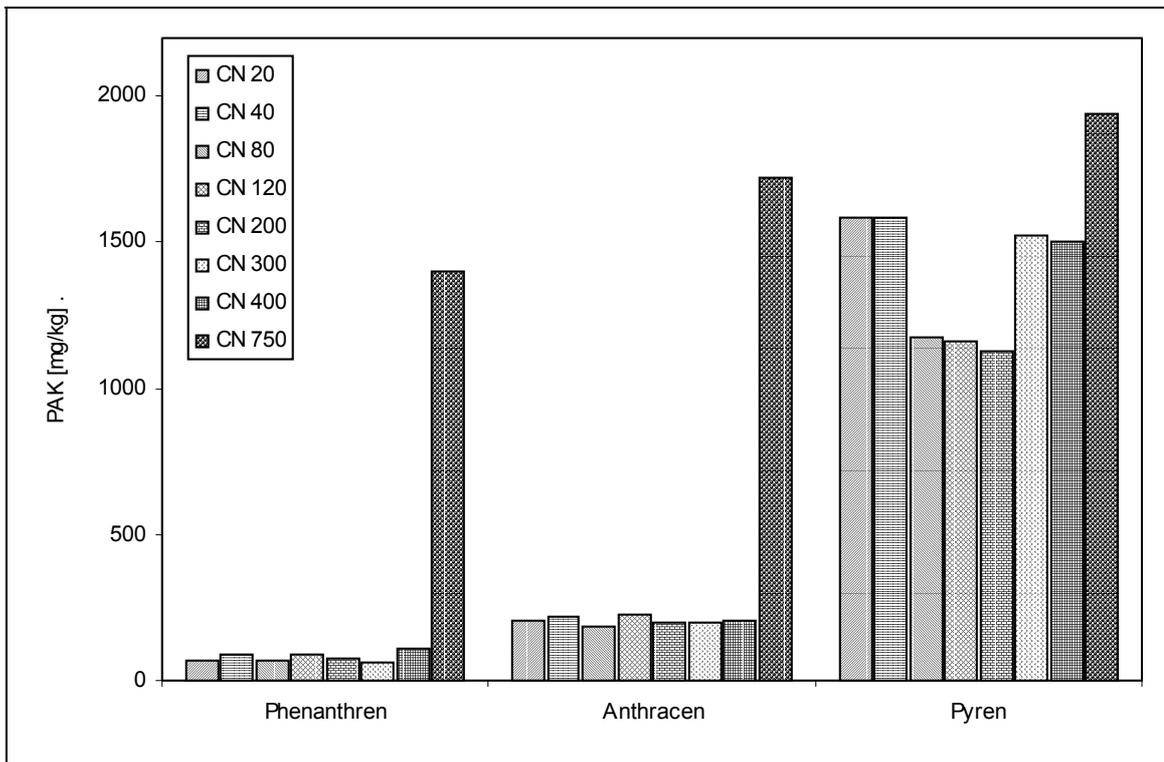


Abb. 45: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei verschiedenen C/N-Verhältnissen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

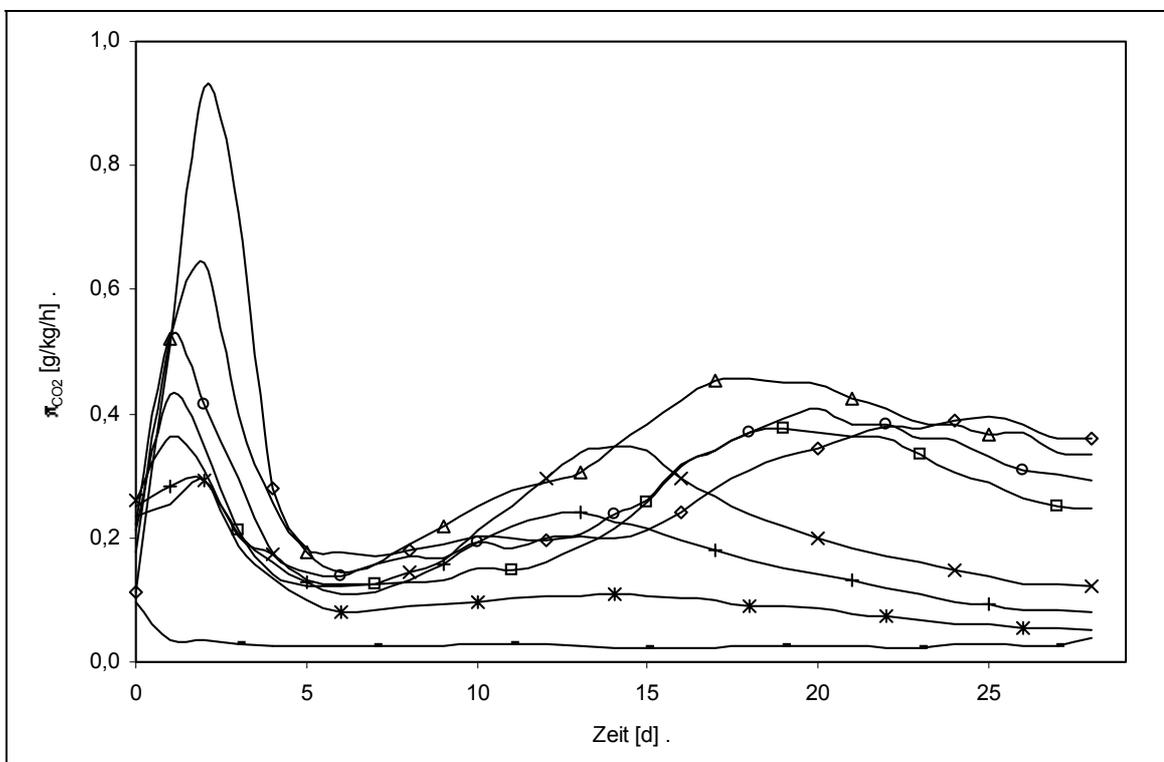


Abb. 46: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische CO<sub>2</sub>-Bildungsrate bei der aerober Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen (C/N-Verhältnis:  $\diamond$  20,  $\triangle$  40,  $\circ$  80,  $\square$  120,  $\times$  200, + 300, \* 400, - 750)

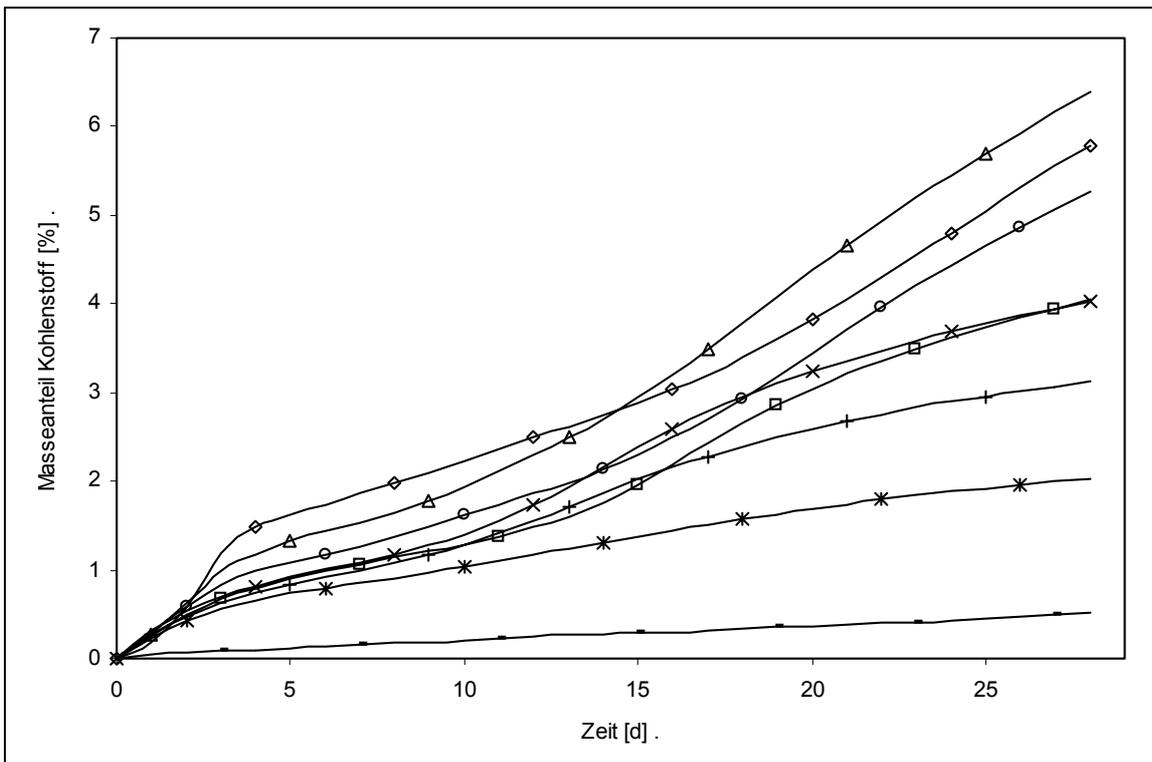


Abb. 47: Anteil des während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichen C/N-Verhältnissen mit dem gebildeten CO<sub>2</sub> ausgetragenen Kohlenstoffs (C/N-Verhältnis: ◇ 20, △ 40, ○ 80, □ 120, × 200, + 300, \* 400, - 750)

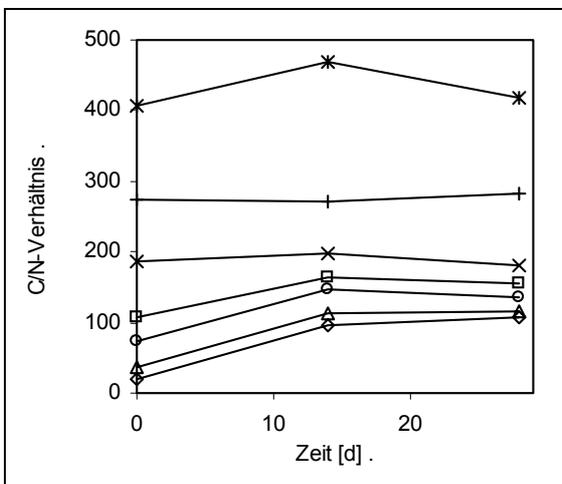


Abb. 48: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen (C/N-Verhältnis: ◇ 20, △ 40, ○ 80, □ 120, × 200, + 300, \* 400)

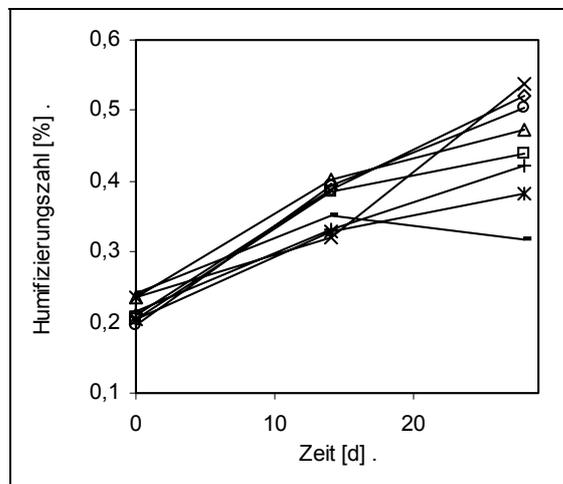


Abb. 49: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen (C/N-Verhältnis: ◇ 20, △ 40, ○ 80, □ 120, × 200, + 300, \* 400, - 750)

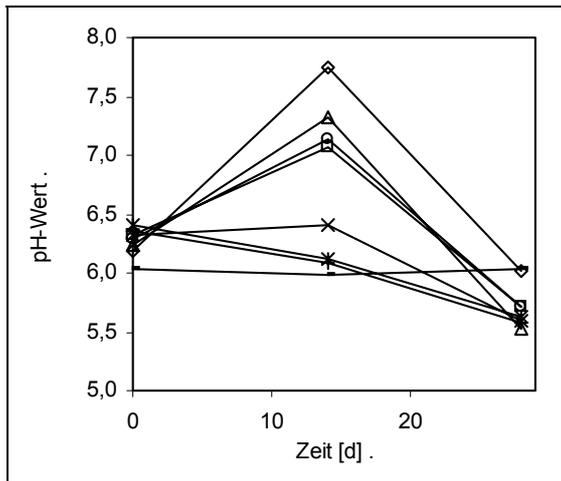


Abb. 50: pH-Wert bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen (C/N-Verhältnis:  $\diamond$  20,  $\triangle$  40,  $\circ$  80,  $\square$  120,  $\times$  200,  $+$  300,  $*$  400,  $-$  750)

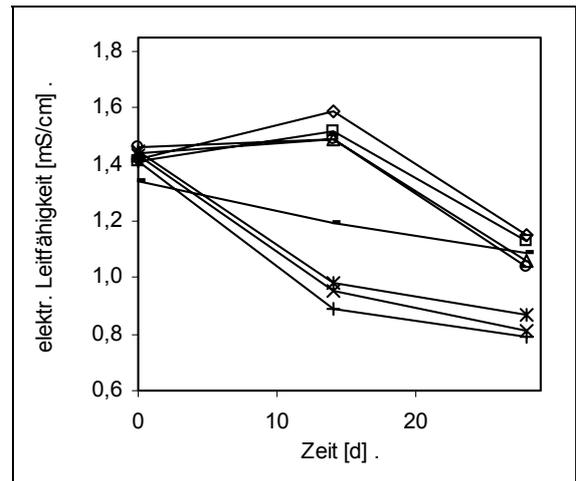


Abb. 51: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen (C/N-Verhältnis:  $\diamond$  20,  $\triangle$  40,  $\circ$  80,  $\square$  120,  $\times$  200,  $+$  300,  $*$  400,  $-$  750)

Tab. 18 Stickstoffanteil und -verlust während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz mit unterschiedlichen C/N-Verhältnissen

C/N-Verhältnis (t = 0)	Stickstoffanteil im Substrat [%]			Stickstoffverlust (t = 28 d)
	0 d	14 d	28 d	[g/kg]
20	2,29	0,51	0,45	18,4
40	1,29	0,44	0,42	8,7
80	0,66	0,33	0,36	3,0
120	0,46	0,29	0,31	1,5
200	0,26	0,25	0,27	-
300	0,18	0,18	0,17	-
400	0,12	0,10	0,12	-

### 4.2.3 Untersuchungen zum Einfluss von Kosubstrat auf den Abbau von PAK bei der Kompostierung von belastetem Holz

#### 4.2.3.1 Untersuchungen mit Glucose als Kosubstrat

Für den PAK-Abbau durch unspezifische radikalische Oxidation (Abschnitt 2.3) muss durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid das katalytische Zentrum der Peroxidase in einen oxidativen Zustand gebracht werden. Aus diesem Grund wurde versucht, durch die Zugabe von Glucose als Kosubstrat ein zusätzliches Substrat zur Wasserstoffperoxidbildung zu Verfügung zu stellen und damit, verbunden mit der unspezifischen Vermehrung der autochthonen Mikroflora, den PAK-Abbau zu beschleunigen.

Weder beim Schadstoffabbau (Abb. 52 und Abb. 53) noch bei der CO<sub>2</sub>-Bildung (Abb. 54 und Abb. 55) traten signifikante Unterschiede auf. Interessant ist jedoch hier der Vergleich des Schadstoffabbaus mit dem Versuch zur Untersuchung des Einflusses des C/N-Verhältnisses. Der Schadstoffabbau bei dem Versuch mit Glucosezusatz (Abb. 52 und

Abb. 53) war geringer als bei dem voranbeschriebenen Versuch (Abb. 44 und Abb. 45). Auch war bei gleichen C/N-Verhältnissen die CO<sub>2</sub>-Produktion im voranbeschriebenen Versuch größer. Der Vergleich der pH-Werte zwischen den Versuchen zeigt hier ein generelles Absinken bei allen Versuchsvarianten mit Glucosezusatz (Abb. 58), während im vorherbeschriebenen Versuch zunächst der pH-Wert bei den Varianten mit einem C/N-Verhältnis zwischen 20 und 200 anstieg bzw. sich nicht veränderte (Abb. 50). Die Ursache für das Absinken des pH-Wertes ist die Bildung organischer Säuren während des mikrobiellen Abbaus der Glucose. Es zeigt sich hier bereits der zu einem späteren Zeitpunkt untersuchte Einfluss des pH-Wertes auf den Schadstoffabbau und den Rotteverlauf (Abschnitt 4.2.4).

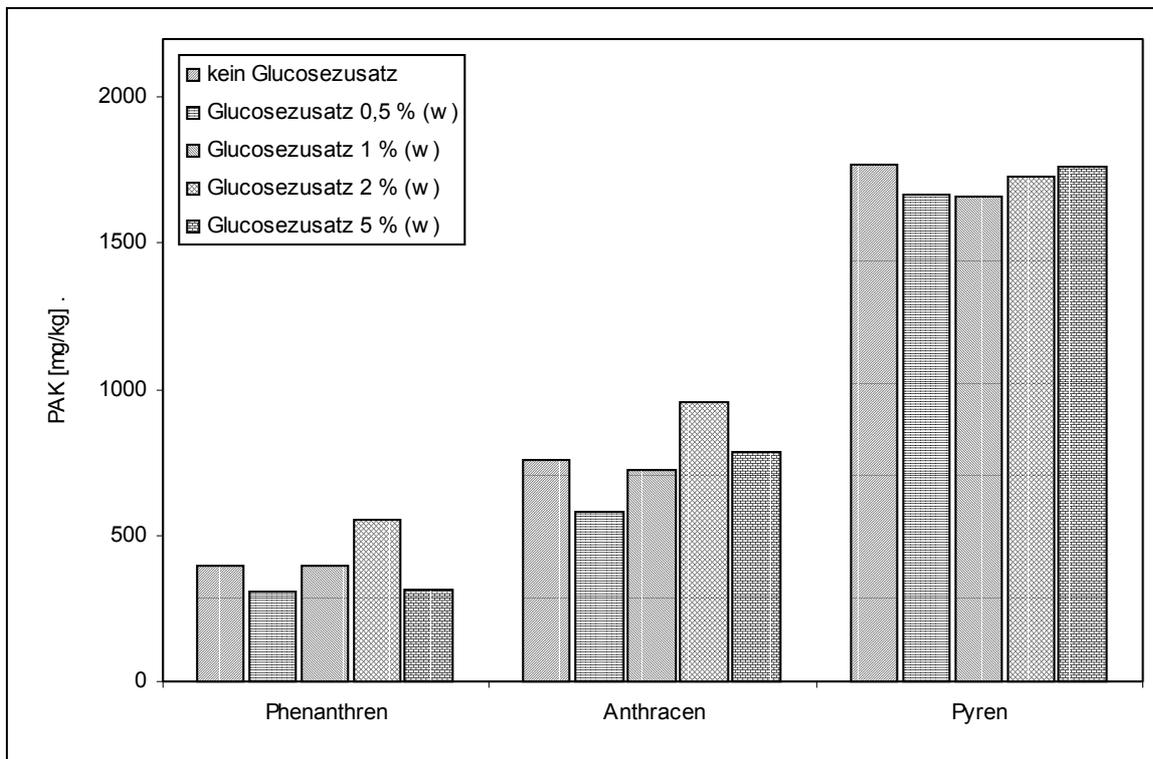


Abb. 52: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

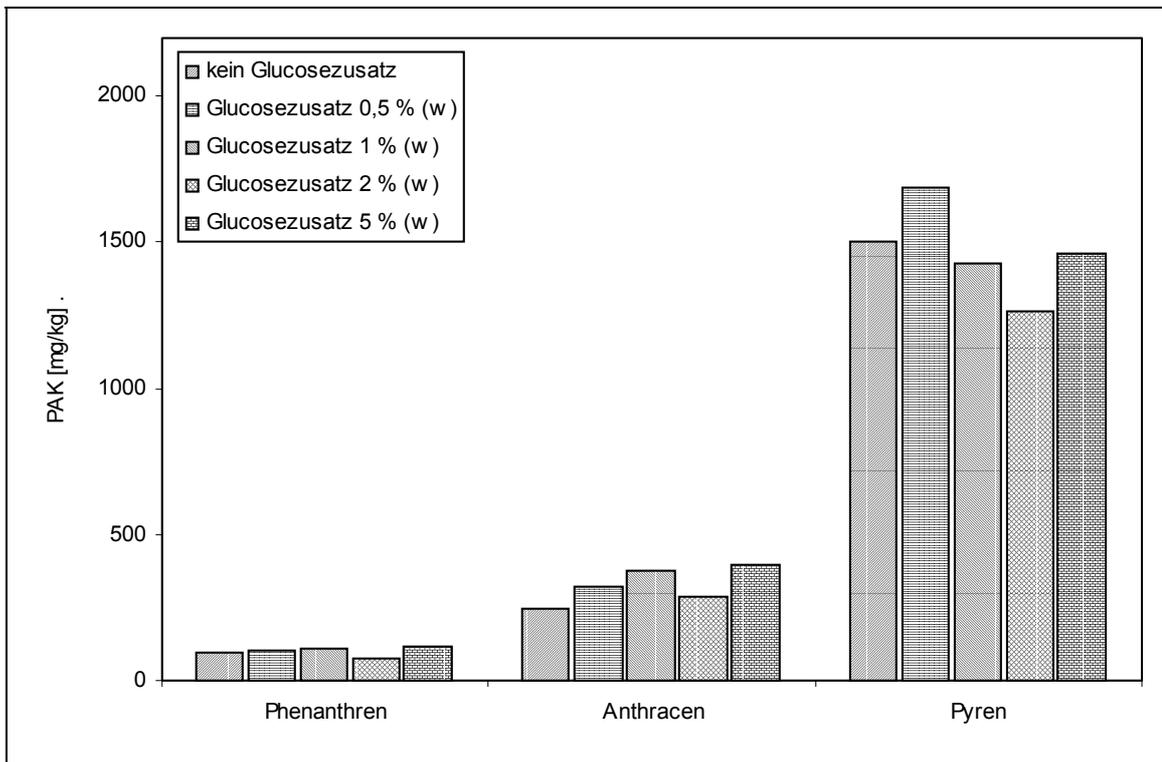


Abb. 53: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

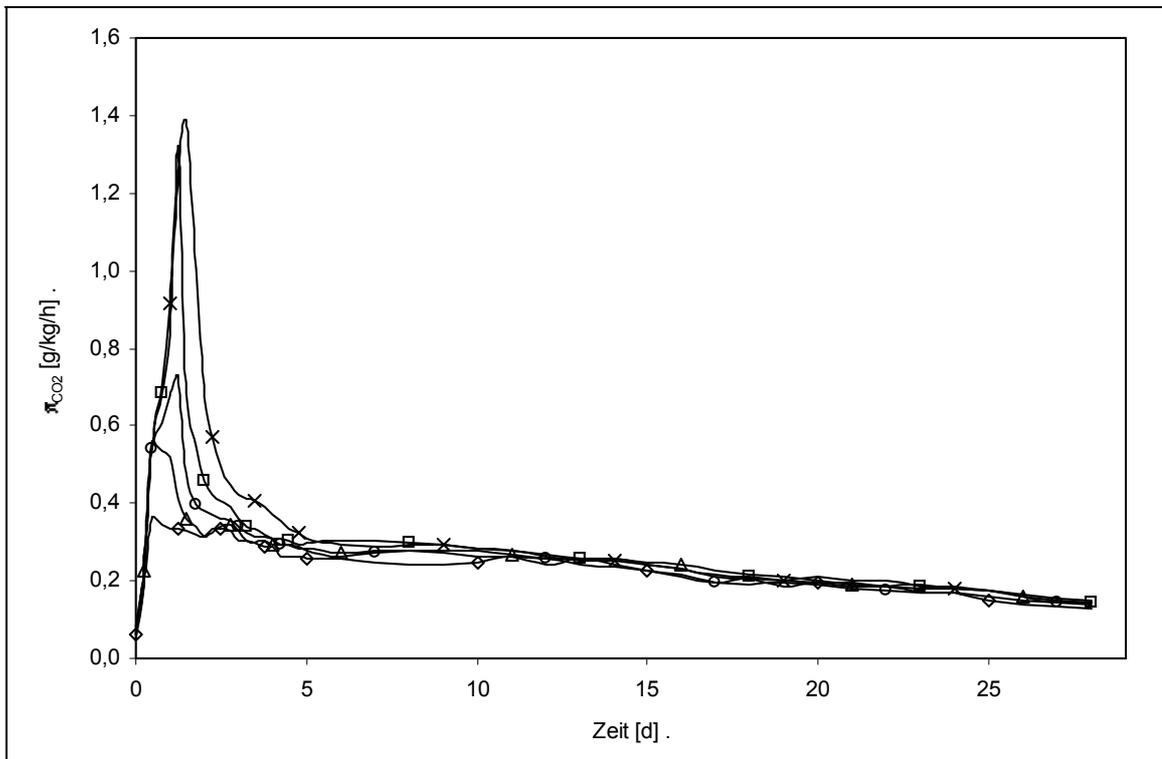


Abb. 54: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische CO<sub>2</sub>-Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Zusatz Glucose [%]: ◇ 0, △ 0,5, ○ 1, □ 2, × 5)

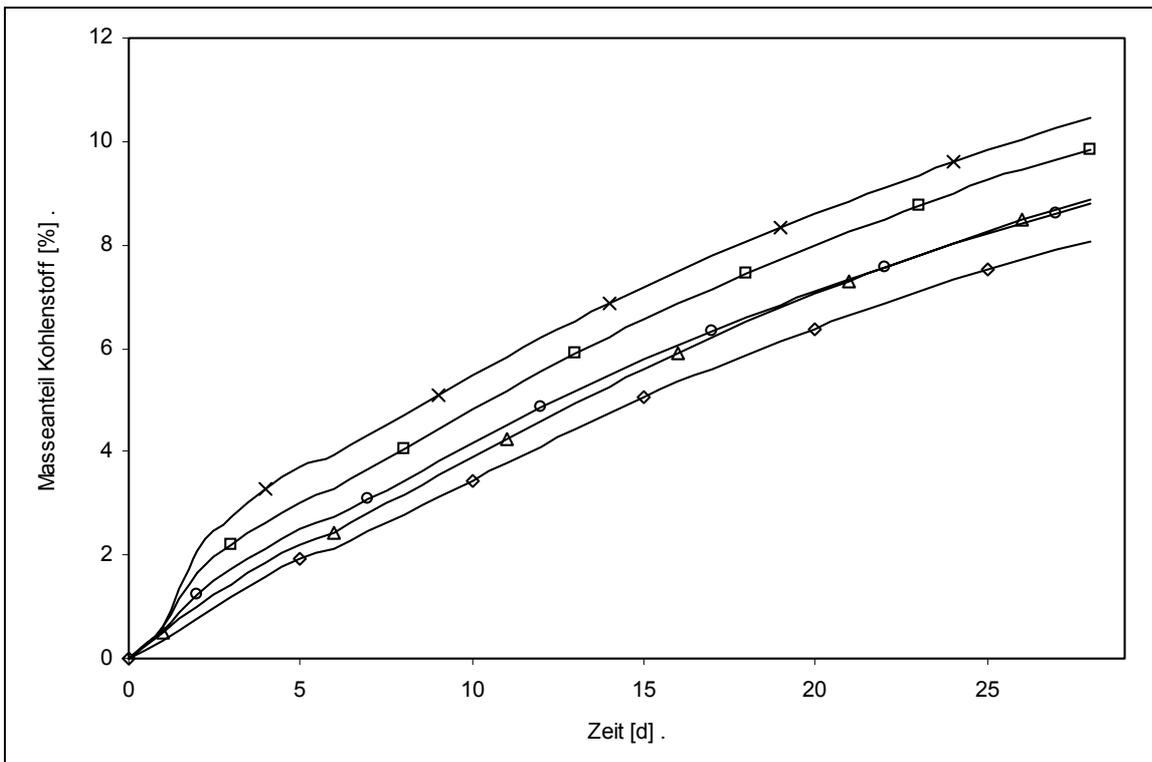


Abb. 55: Anteil des während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat mit dem gebildeten CO<sub>2</sub> ausgetragenen Kohlenstoffs (Zusatz Glucose [%]: ◇ 0, △ 0,5, ○ 1, □ 2, × 5)

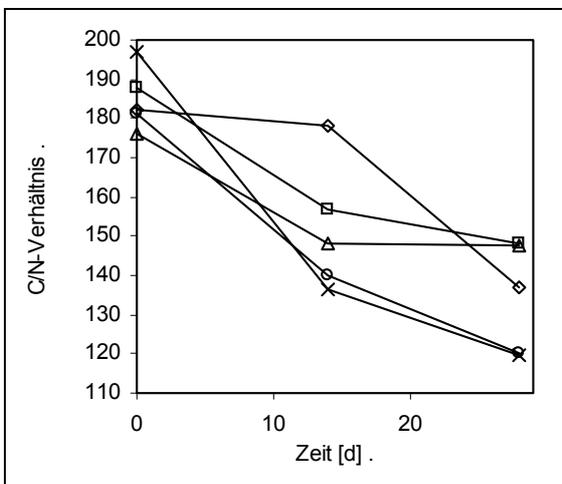


Abb. 56: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Zusatz Glucose [%]: ◇ 0, △ 0,5, ○ 1, □ 2, × 5)

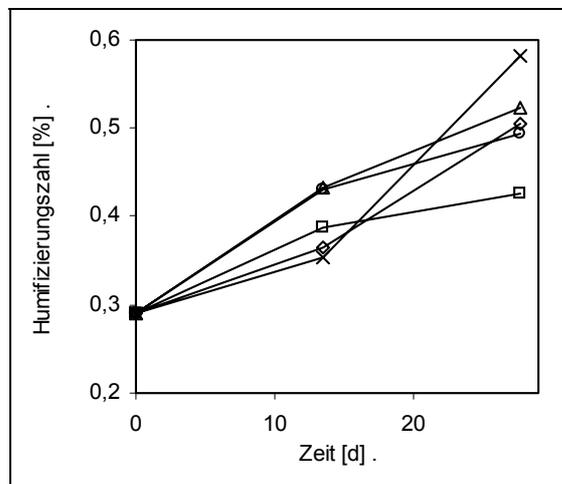


Abb. 57: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Zusatz Glucose [%]: ◇ 0, △ 0,5, ○ 1, □ 2, × 5)

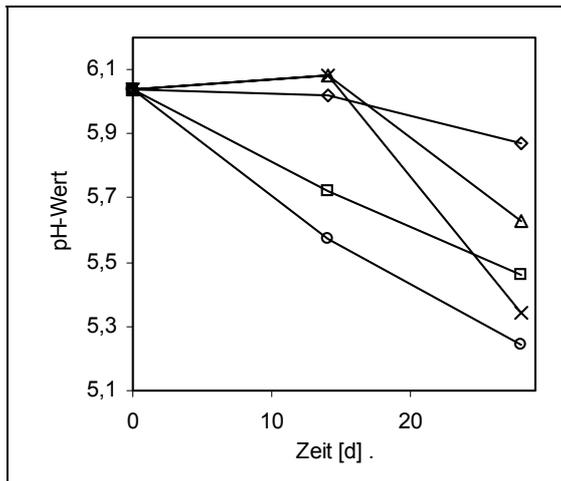


Abb. 58: pH-Wert bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Zusatz Glucose [%]: ◇ 0, △ 0,5, ○ 1, □ 2, × 5)

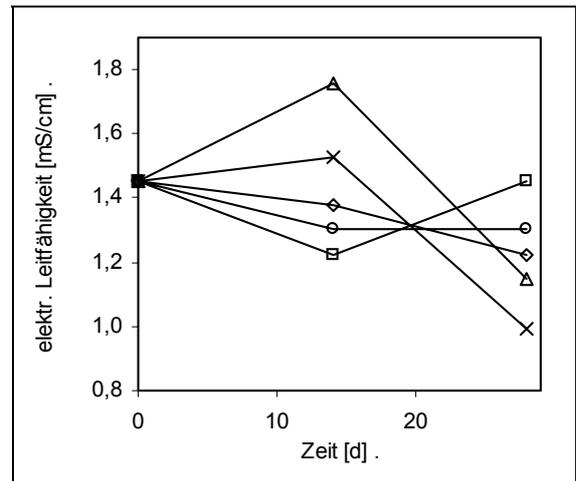


Abb. 59: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Zusatz Glucose [%]: ◇ 0, △ 0,5, ○ 1, □ 2, × 5)

#### 4.2.3.2 Untersuchungen mit Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt

Einige Autoren untersuchten die Abhängigkeit der Bildung der den PAK-Abbau durch unspezifische radikalische Oxidation katalysierenden ligninolytischen Enzyme von der Stickstoffkonzentration. LEATHAM und KIRK (1983) beschreiben für *Phanerochaete chrysosporium* und CALVO et al. (1998) für *Corioliopsis gallica* die Bildung von Laccase bei Stickstoffmangel.

Durch die Zugabe von Glucose als zusätzliches Substrat zur Wasserstoffperoxidbildung bzw. zur Unterstützung des Wachstums einer zum PAK-Abbau befähigten autochthonen Mikroflora konnte der PAK-Abbau nicht beschleunigt werden. Daher wurde untersucht, ob sich durch die Kultivierung einer zum PAK-Abbau befähigten Mischpopulation von Mikroorganismen in Flüssigmedium und das anschließende Aufbringen der Mikroorganismen auf PAK-belastetes Holz ohne zusätzliche Stickstoffzufuhr die Aktivität ligninolytischer Enzyme erhöhen und der PAK-Abbau beschleunigen lässt.

Nur in den Versuchsansätzen mit zusätzlicher Stickstoffzufuhr wurde Laccaseaktivität festgestellt (Abb. 60). Dabei war nach 14 Tagen die Laccaseaktivität im Versuch ohne Glucosezugabe bzw. mit nur 10 % (w) Glucosezugabe deutlich höher als im Versuch mit einem Glucosezusatz von 50 %. Nach 28 Versuchstagen hatte sich die Laccaseaktivität im Versuchsansatz ohne Glucosezugabe verdoppelt, während in den beiden anderen Versuchsansätzen ein stärkerer Anstieg der Laccaseaktivität beobachtet wurde. Eine Aktivität der ligninolytischen Enzyme Ligninperoxidase bzw. manganabhängige Peroxidase wurde in keinem Versuchsansatz festgestellt.

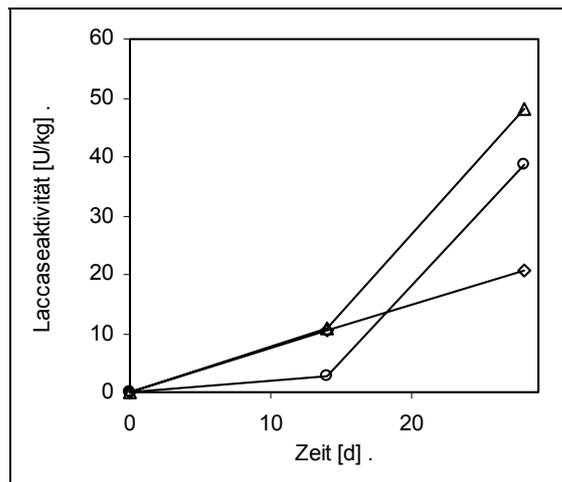


Abb. 60: Laccaseaktivität bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (◇ N/keine Glucose, △ N/10 %, ○ N/50 %)

Wie im vorher beschriebenen Versuch erfolgte auch hier der schnellste PAK-Abbau im Versuchsansatz ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle (Abb. 61 und Abb. 62), während der PAK-Abbau in den Versuchsansätzen ohne zusätzliche Stickstoffzugabe deutlich gehemmt war. Bei den Versuchsansätzen ohne zusätzliche Stickstoffgabe erfolgte keine signifikante CO<sub>2</sub>-Produktion, bei den Versuchsansätzen mit Glucose als zusätzlicher Kohlenstoffquelle und Stickstoffsupplementierung wurde, bedingt durch die mikrobielle Verwertung der Glucose, eine erhöhte CO<sub>2</sub>-Produktion zu Versuchsbeginn beobachtet, welche sich zum Versuchsende den aus anderen Versuchen bekanntem Bereich näherte (Abb. 63).

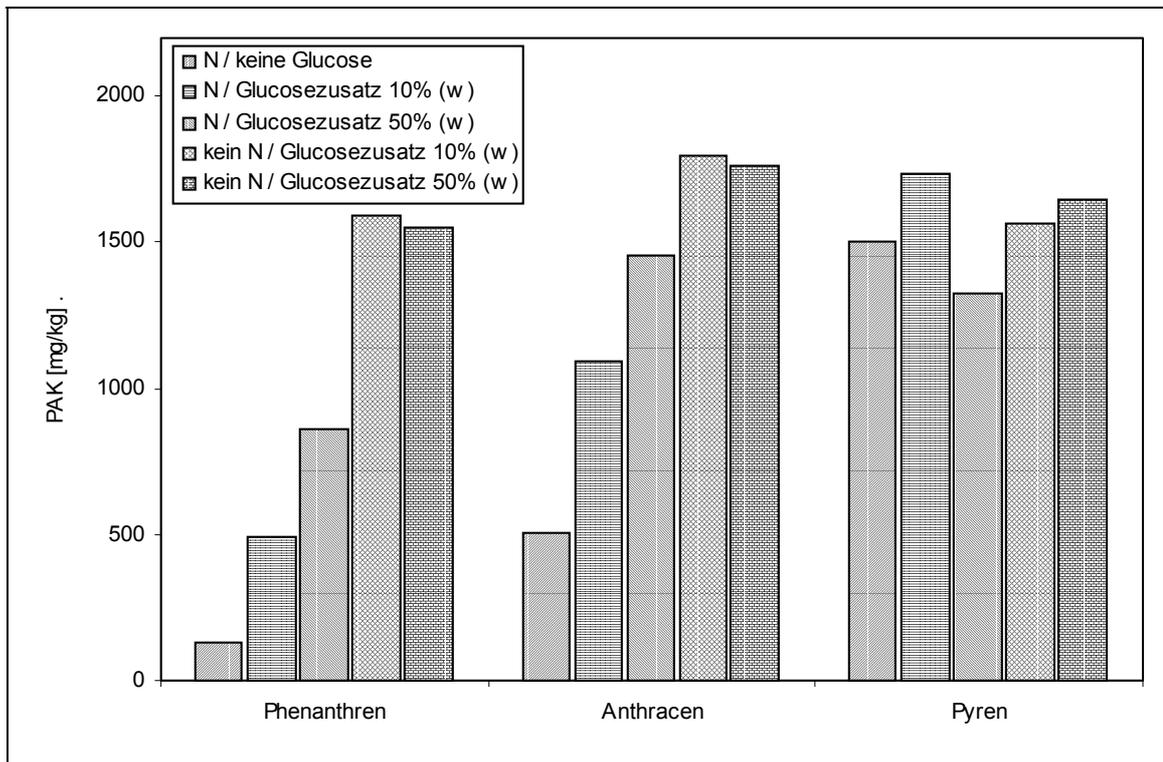


Abb. 61: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

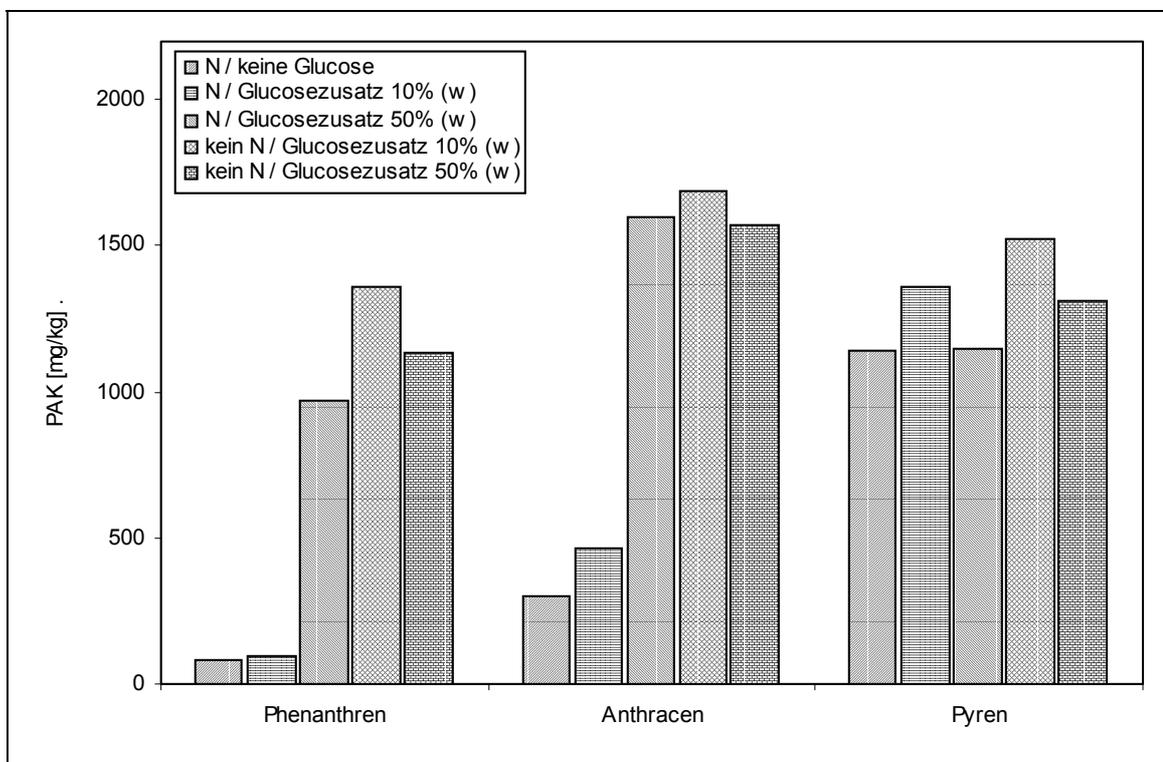


Abb. 62: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

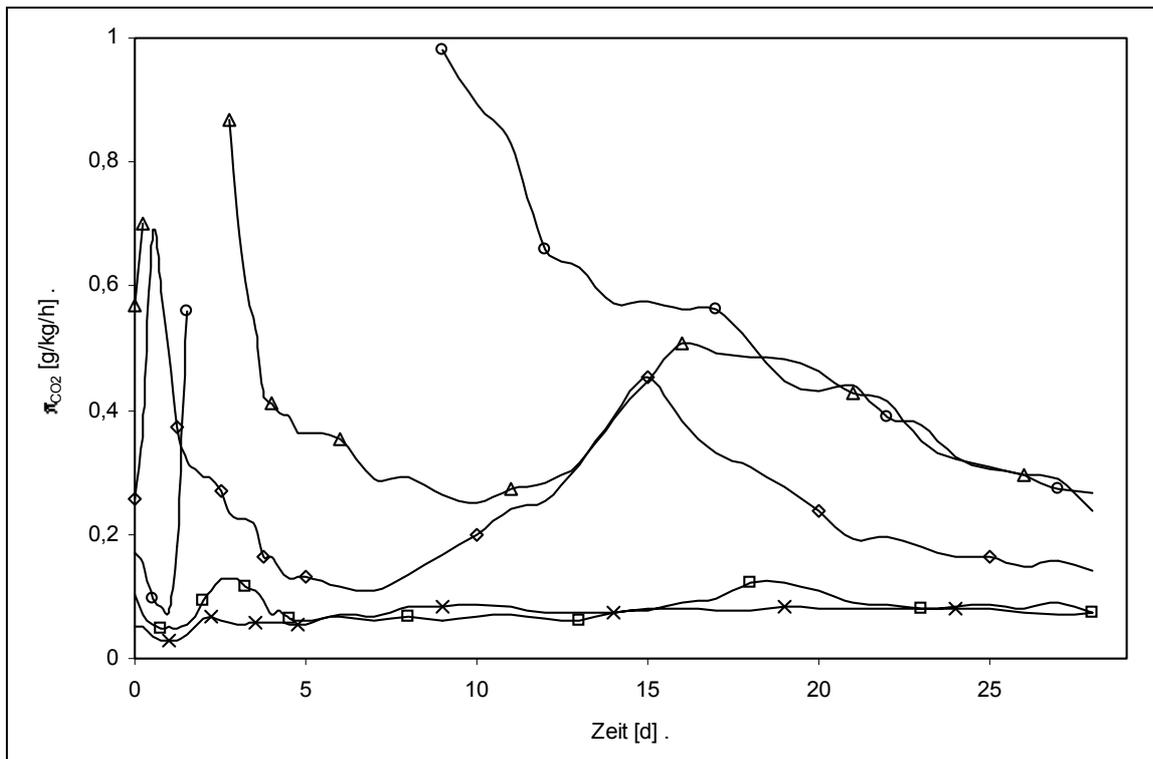


Abb. 63: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt ( $\diamond$  N/keine Glucose,  $\triangle$  N/10 %,  $\circ$  N/50 %,  $\square$  kein N/10%,  $\times$  kein N/50 %, fehlende Werte infolge Überschreitung des Messbereiches)

Das bei allen Versuchansätzen nahezu unverändert gebliebene C/N-Verhältnis zeigt, dass ein Verlust von Stickstoff auszuschließen ist (Abb. 64). Bei den Versuchansätzen ohne zusätzliche Stickstoffgabe erfolgte keine signifikante Änderung der Humifizierungszahl (Abb. 65). Der leichte Anstieg des pH-Wertes zu Versuchsbeginn beim Versuchansatz mit zusätzlicher Stickstoffgabe und ohne Glucosezusatz entspricht den Beobachtungen anderer Versuche (Abb. 66). Das Absinken der elektrischen Leitfähigkeit in allen Versuchansätzen zeigt den Einbau von Mineralstoffen in Biomasse. (Abb. 67).

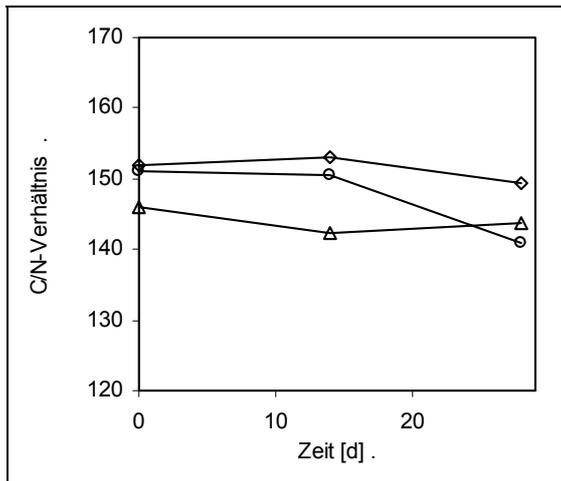


Abb. 64: C/N-Verhältnis im Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (◇ N/keine Glucose, △ N/10 %, ○ N/50 %, □ kein N/10%, × kein N/50 %)

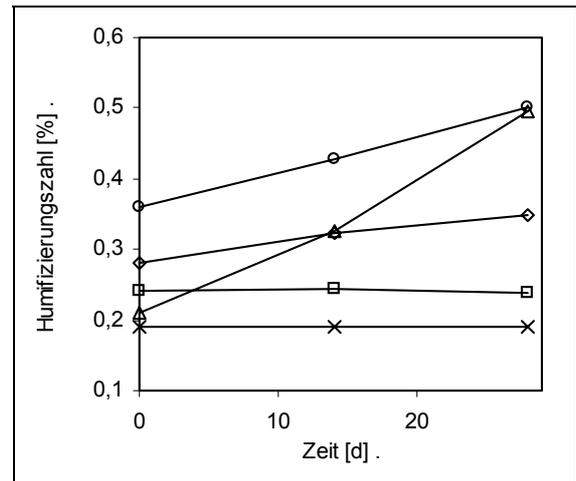


Abb. 65: Humifizierungszahl im Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (◇ N/keine Glucose, △ N/10 %, ○ N/50 %, □ kein N/10%, × kein N/50 %)

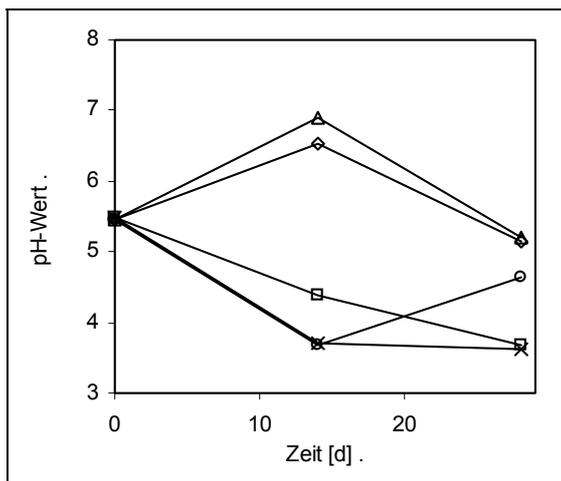


Abb. 66: pH-Wert im Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (◇ N/keine Glucose, △ N/10 %, ○ N/50 %, □ kein N/10%, × kein N/50 %)

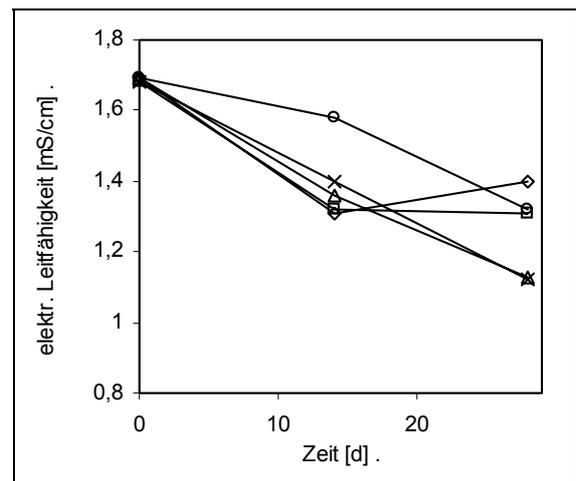


Abb. 67: Elektrische Leitfähigkeit im Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (◇ N/keine Glucose, △ N/10 %, ○ N/50 %, □ kein N/10%, × kein N/50 %)

#### 4.2.3.3 Untersuchungen mit Melasse als Kosubstrat

Melasse ist im Vergleich zur Glucose ein komplexes Substrat. Es wurde beabsichtigt, damit ein Substrat zur Verfügung zu stellen, welches langsamer verwertet wird und somit über einen längeren Zeitraum zur Unterstützung der autochthonen Mikroflora zur Verfügung steht. Weiterhin wurde mit dem Einsatz von Melasse als Kosubstrat ein für den praktischen Einsatz nutzbares Produkt verwendet. Durch die mikrobielle Verwertung der Melasse stieg die CO<sub>2</sub>-Produktion so stark an (Abb. 70), dass durch Überschreitung des

Messbereiches in der ersten Versuchshälfte keine Messung der CO<sub>2</sub>-Bildungsrate möglich war. Bei den Versuchsansätzen mit Melassezusatz stieg der pH-Wert stark an (Abb. 73), was möglicherweise die zum PAK-Abbau befähigten Mikroorganismen hemmte. So wurde bei den Versuchsansätzen mit 30 bzw. 50 % (w) Melassezusatz, bei denen der pH-Wert auf über 10 stieg, der PAK-Abbau deutlich gehemmt (Abb. 68 und Abb. 69). Auch war nach 28 Tagen die CO<sub>2</sub>-Produktion bei den Versuchsansätzen mit Melassezusatz geringer oder gleich dem Vergleichsansatz ohne Melassezugabe (Abb. 70). Während nach 14 Versuchstagen im Vergleichsansatz ohne Melassezugabe der PAK-Gehalt am geringsten war (Abb. 68), war nach 28 Tagen der Phenanthrengehalt mit 40...60 mg/kg Trockensubstanz bei den Versuchsansätzen ohne Melassezugabe und mit 10 bzw. 20 % (w) Melassezusatz annähernd gleich. Die Pyrenkonzentration betrug nach 28 Tagen im Versuchsansatz ohne Melasse ca. 1000 mg/kg Trockensubstanz und im Versuchsansatz mit 10 % (w) Melassezusatz ca. 400 mg/kg Trockensubstanz (Abb. 69). In diesem Versuchsansatz betrug der pH-Wert nach 28 Tagen auch nur 7,5.

Das Rottesubstrat wurde auf die Aktivität der ligninolytischen Enzyme Laccase, Ligninperoxidase und manganabhängige Peroxidase untersucht. Dabei wurde nur die Aktivität von Laccase im Substrat gemessen, die Aktivität anderer ligninolytischen Enzyme war nicht nachweisbar. Die Laccaseaktivität war im Versuchsansatz ohne Melassezugabe am größten. Sie betrug nach 14 Tagen ca. 4 U/kg Trockensubstanz und nach 28 Tagen ca. 19 U/kg Trockensubstanz. Bei den anderen Versuchsansätzen war Laccaseaktivität nur bei der Variante mit 10 % (w) Melassezusatz nachweisbar. Sie betrug 1 bzw. 2 U/kg Trockensubstanz.

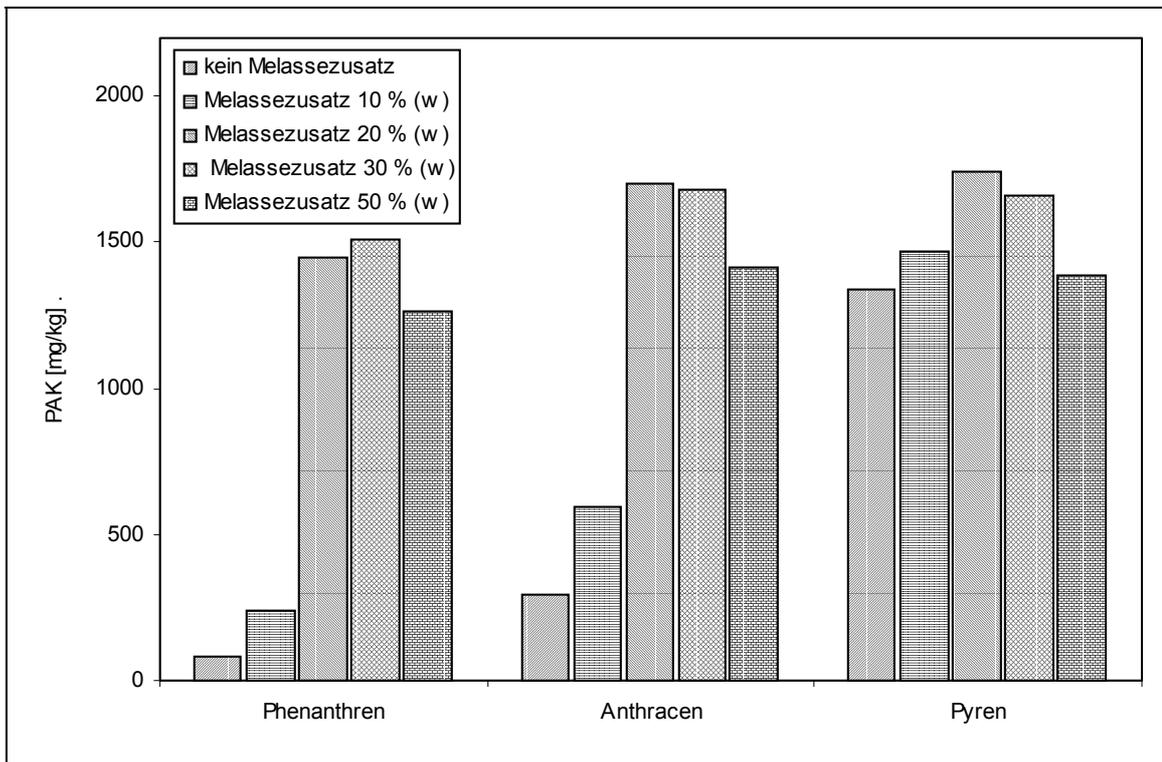


Abb. 68: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

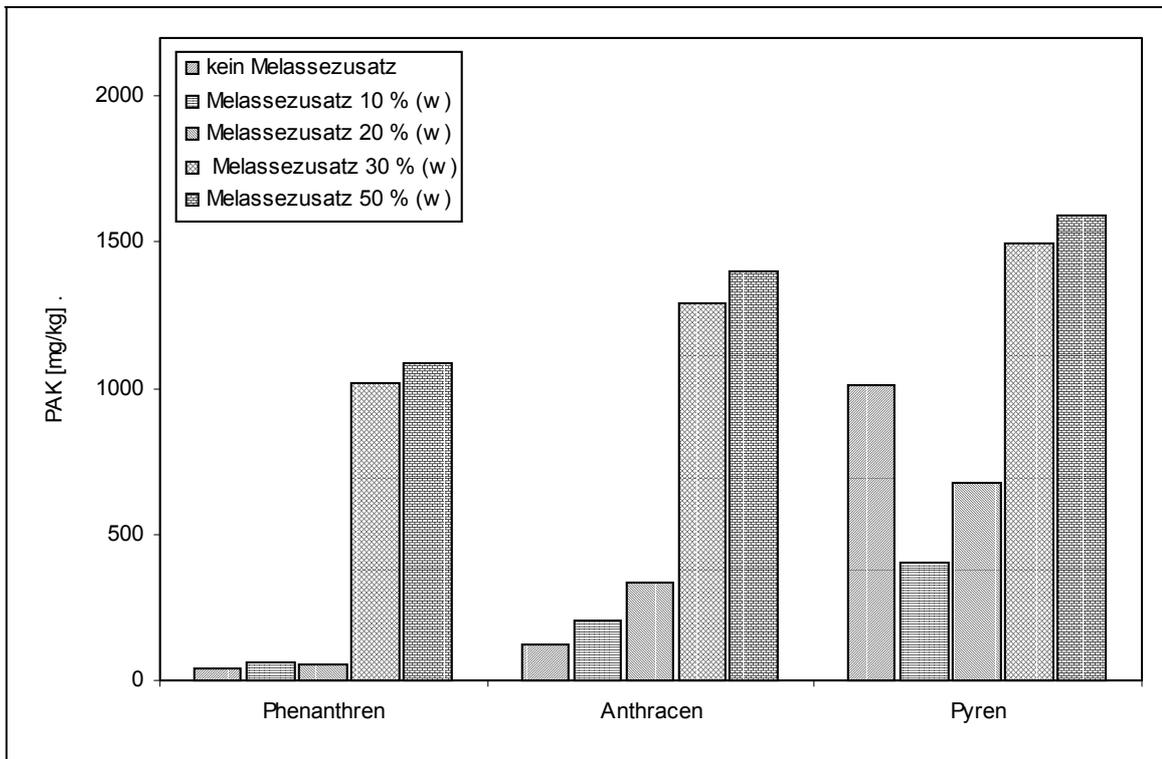


Abb. 69: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

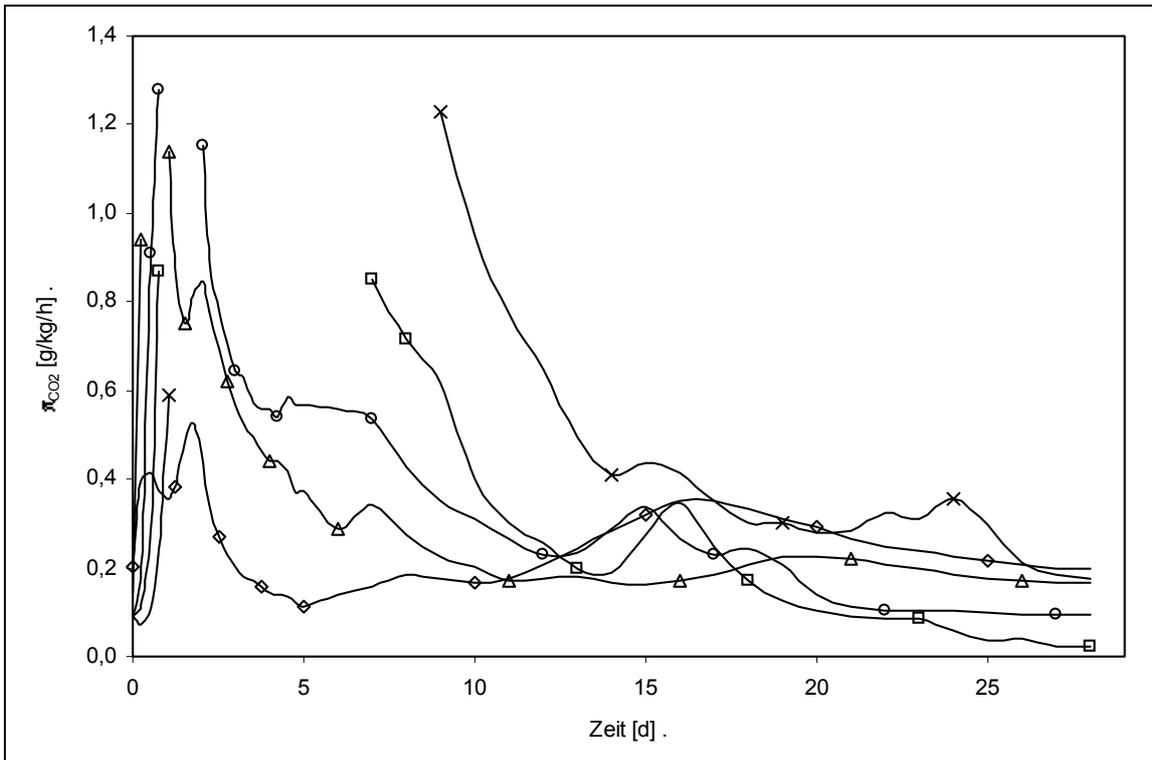


Abb. 70: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat (Zusatz Melasse [%]:  $\diamond$  0,  $\triangle$  10,  $\circ$  20,  $\square$  30,  $\times$  50, fehlende Werte durch Überschreitung des Messbereiches)

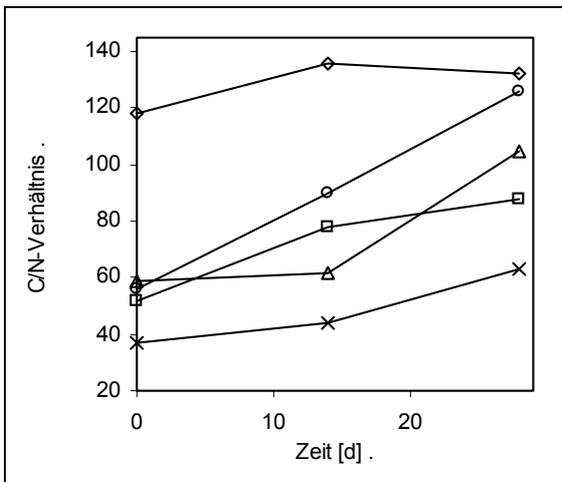


Abb. 71: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat (Zusatz Melasse [%]:  $\diamond$  0,  $\triangle$  10,  $\circ$  20,  $\square$  30,  $\times$  50)

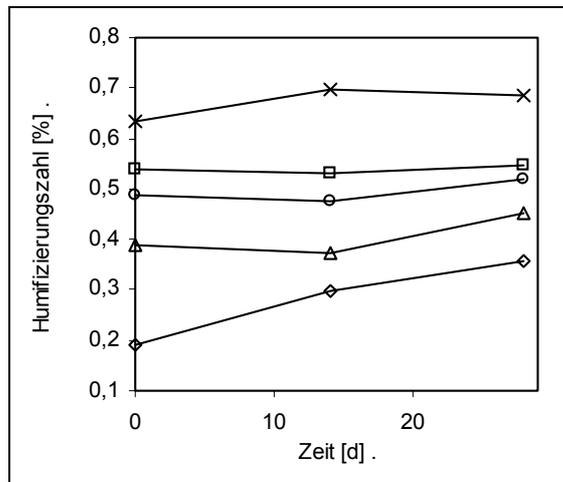


Abb. 72: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat (Zusatz Melasse [%]:  $\diamond$  0,  $\triangle$  10,  $\circ$  20,  $\square$  30,  $\times$  50)

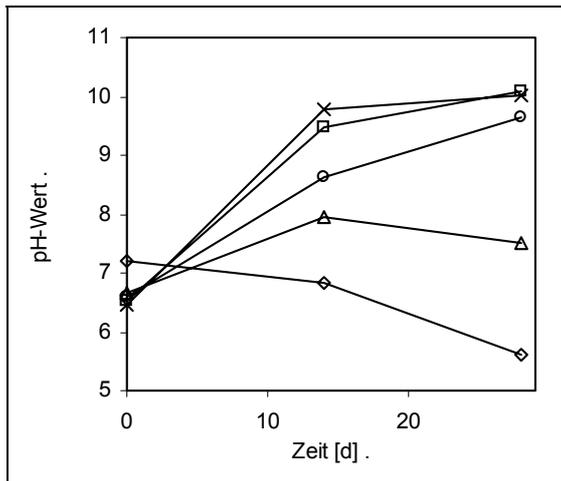


Abb. 73: pH-Wert bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat (Zusatz Melasse [%]: ◇ 0, △ 10, ○ 20, □ 30, × 50)

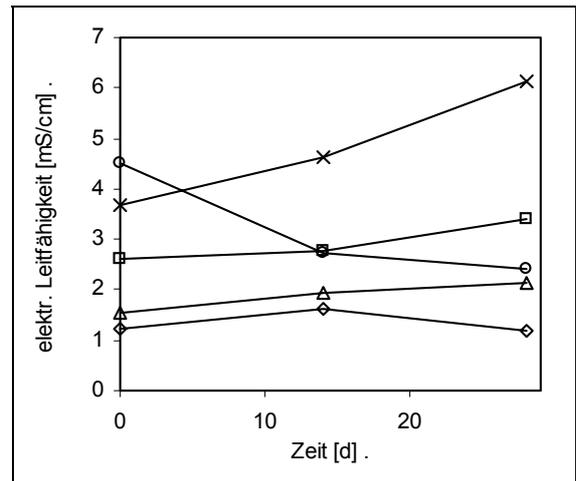


Abb. 74: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat (Zusatz Melasse [%]: ◇ 0, △ 10, ○ 20, □ 30, × 50)

#### 4.2.4 Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf den PAK-Abbau

In diesem Versuch erfolgte ein deutlicher PAK-Abbau nur im neutralem Bereich (Abb. 75 und Abb. 76). Der pH-Wert der einzelnen Versuchsansätze näherte sich diesem während der Rotte an (Abb. 81). Der leichte Anstieg des pH-Wertes auch im Versuchsansatz mit dem zu Anfang eingestelltem pH-Wert 7 deckt sich mit eigenen Beobachtungen aus anderen Versuchen und mit der Aussage von KÖRNER [1994], dass bei Weißfäulepilzen zu Anfang der Rotte ein schwacher bzw. kein Anstieg des pH-Wertes zu beobachten ist. Der insgesamt geringere Rottefortschritt gegenüber den vorhergehenden Versuchen, der sich nicht nur im geringeren Schadstoffabbau, sondern auch in geringerer CO<sub>2</sub>-Bildung (Abb. 77 und Abb. 78) und geringer Änderung der Humifizierungszahl (Abb. 80) zeigt, kann durch die bei diesem Versuch erfolgte Änderung in der Wahl der Stickstoffquelle erklärt werden. Da Harnstoff bei höheren pH-Werten hydrolysiert und der darin enthaltene Stickstoff als Ammoniak entweicht, wurde bei diesem Versuch zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf den PAK-Abbau mit NaNO<sub>3</sub> als Stickstoffquelle gearbeitet.

Das über die Versuchsdauer nahezu konstante C/N-Verhältnis (Abb. 79) zeigt, dass keine Stickstoffverluste erfolgten bzw. Kohlenstoff mineralisiert wurde. Der untypische Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 82) bestätigt die durch andere Parameter belegte geringe mikrobielle Aktivität in der Rotte.

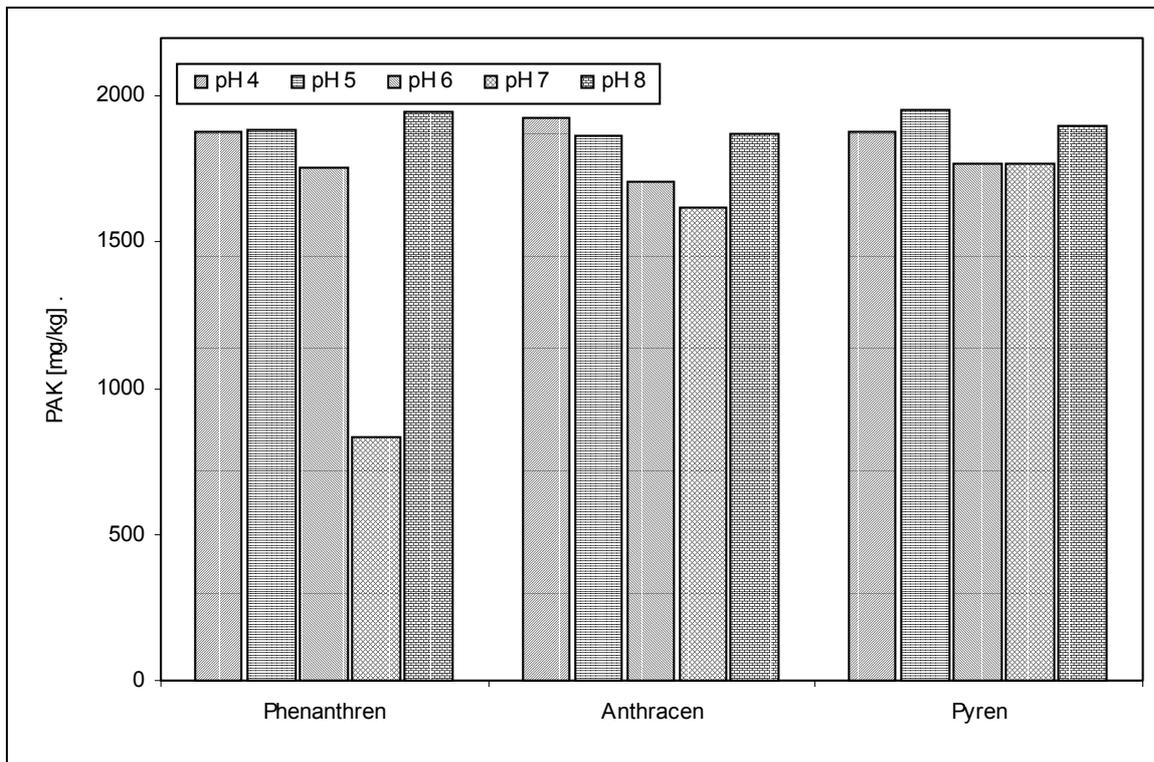


Abb. 75: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei unterschiedlichem initialem pH-Wert (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

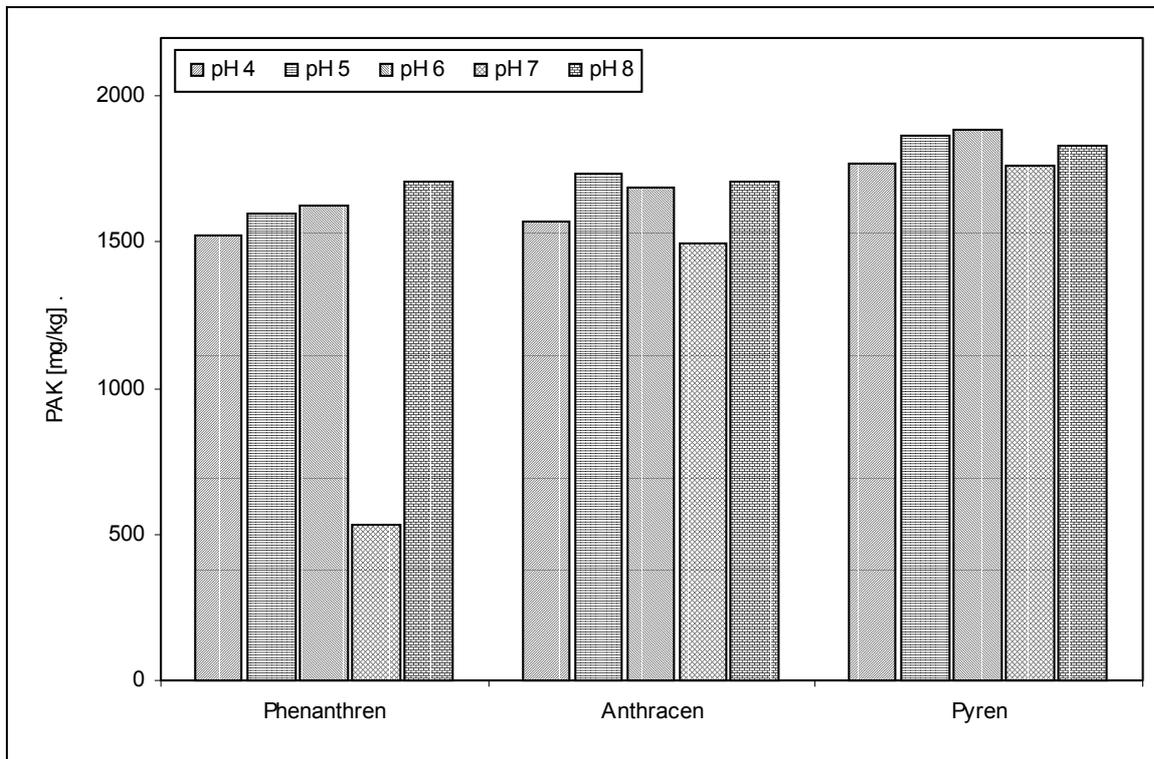


Abb. 76: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei unterschiedlichem initialem pH-Wert (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

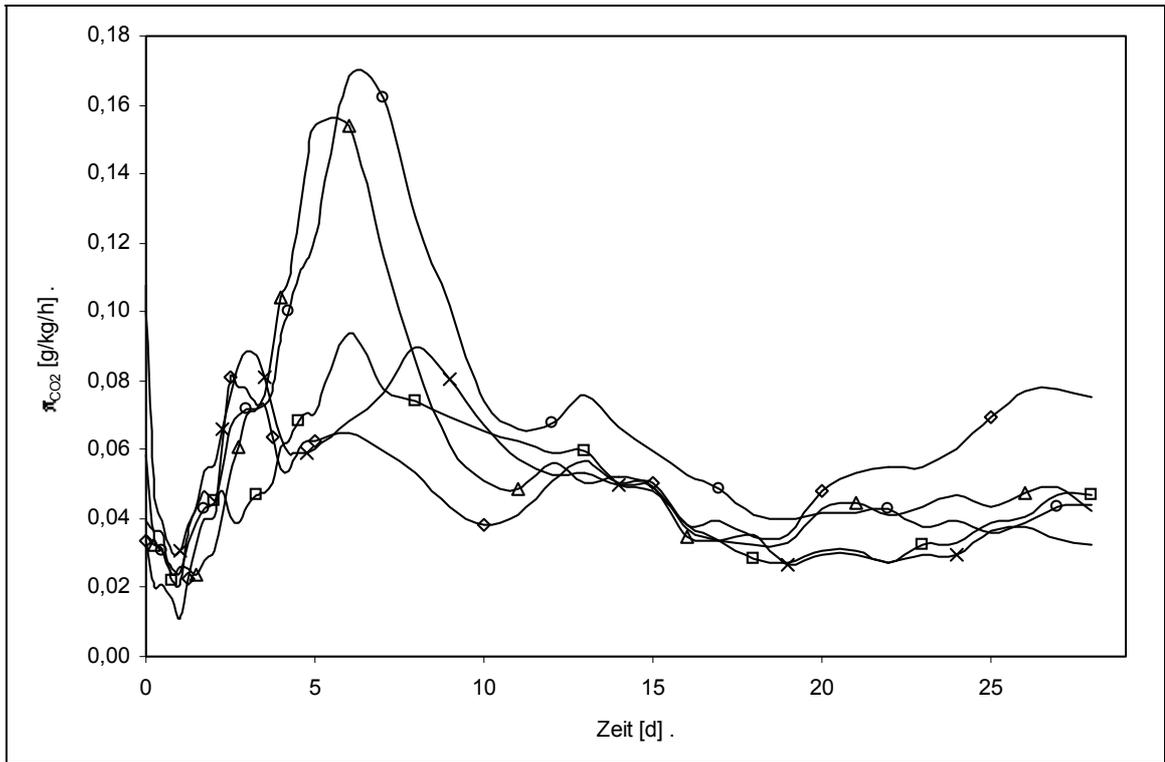


Abb. 77: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert (pH-Wert zu Versuchsbeginn:  $\diamond$  4,  $\triangle$  5,  $\circ$  6,  $\square$  7,  $\times$  8)

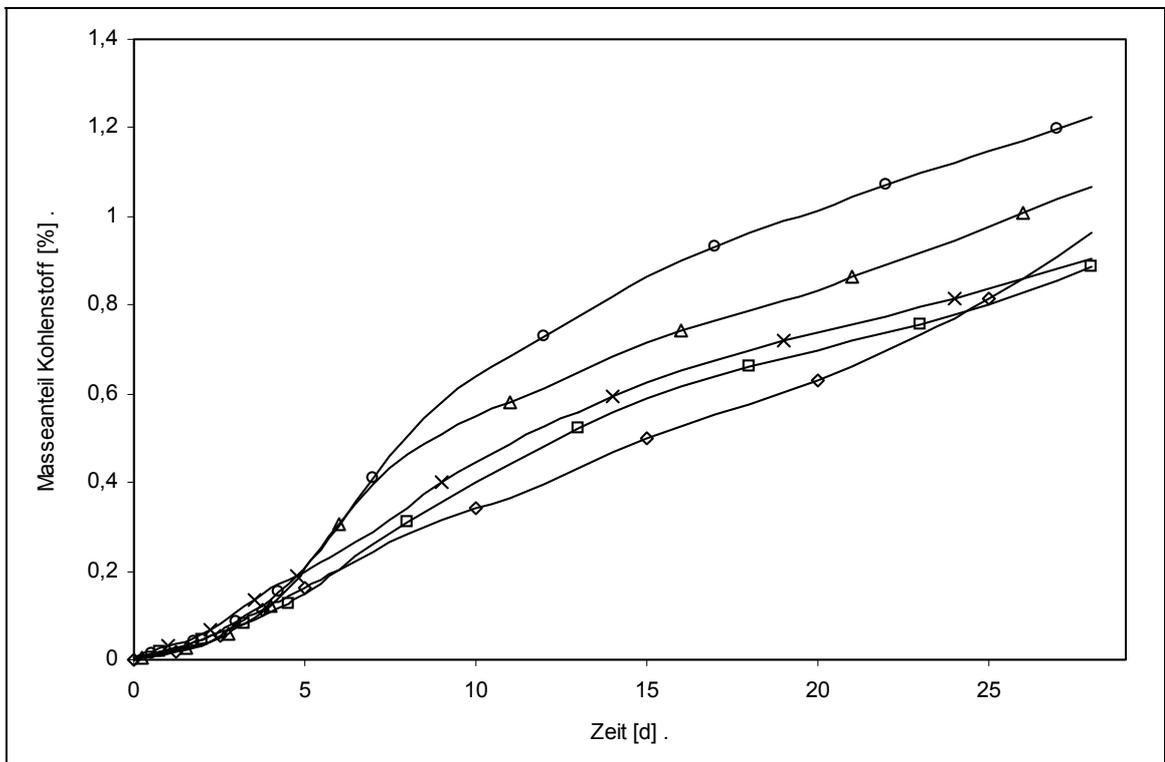


Abb. 78: Anteil des während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und bei unterschiedlichem initialem pH-Wert mit dem gebildeten  $\text{CO}_2$  ausgetragenen Kohlenstoffs (pH-Wert zu Versuchsbeginn:  $\diamond$  4,  $\triangle$  5,  $\circ$  6,  $\square$  7,  $\times$  8)

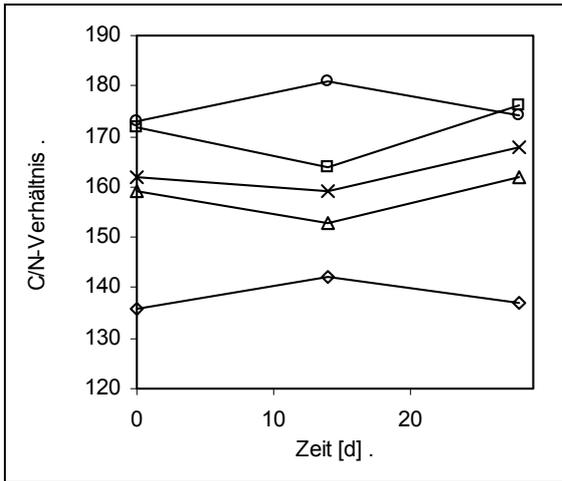


Abb. 79: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert (pH-Wert zu Versuchsbeginn: ◇ 4, △ 5, ○ 6, □ 7, × 8)

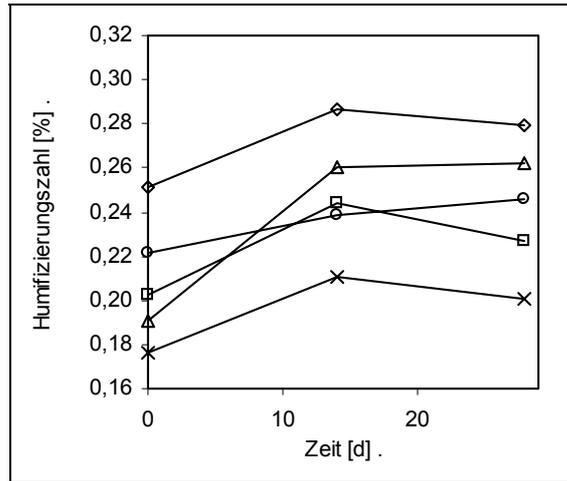


Abb. 80: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert (pH-Wert zu Versuchsbeginn: ◇ 4, △ 5, ○ 6, □ 7, × 8)

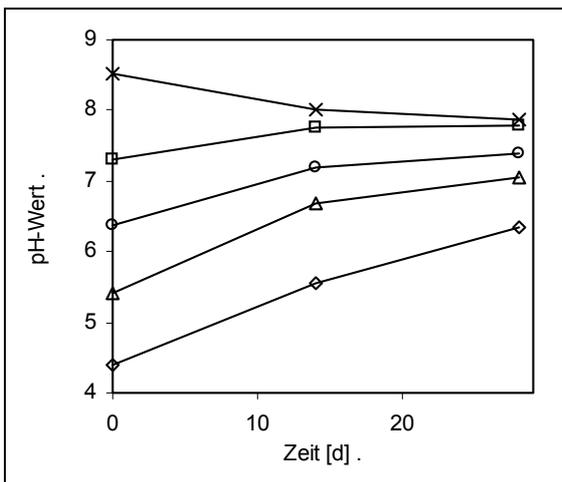


Abb. 81: pH-Wert-Verlauf bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert (pH-Wert zu Versuchsbeginn: ◇ 4, △ 5, ○ 6, □ 7, × 8)

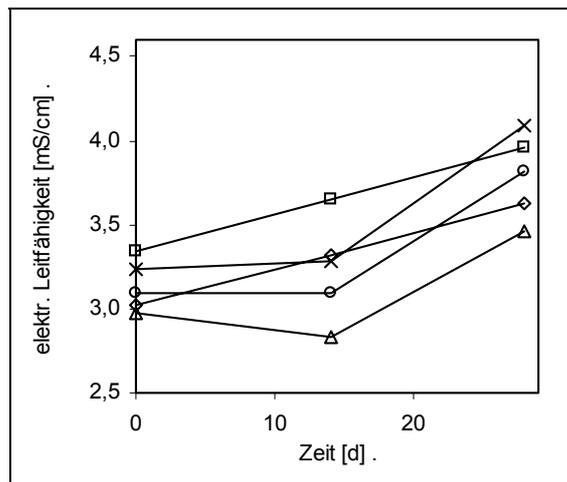


Abb. 82: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert (pH-Wert zu Versuchsbeginn: ◇ 4, △ 5, ○ 6, □ 7, × 8)

#### 4.2.5 PAK-Abbau unter optimierten Milieubedingungen mit real kontaminiertem Altholz

Die in den Versuchen mit artifiziell kontaminierten Holz gewonnenen Erkenntnisse (Tab. 17, Seite 76) wurden in einem Versuch im gleichen Laborreaktor mit real kontaminiertem Altholz (Abbruchholz aus einer Altlast der Westgruppe der sowjetischen Streitkräfte) angewendet. Das Holz wurde mit Mineralsalzmedium gewässert und es wurde Harnstoff als zusätzliche Stickstoffquelle zugegeben. Die Versuchsgefäße wurden bei einer Temperatur von 30 °C kontinuierlich mit wassergesättigter Luft belüftet. Die Vergleichsprobe wurde ebenfalls bei einer Temperatur von 30 °C kontinuierlich belüftet, jedoch erfolgte keine Zugabe einer zusätzlichen Stickstoffquelle.

Die Belastung des Holzes mit EPA-PAK betrug ca. 191 mg/kg und konnte unter optimierten Milieubedingungen innerhalb von 30 Tagen auf 24 mg/kg reduziert werden. Im Kontrollansatz erfolgte kein signifikanter PAK-Abbau (Abb. 83) und die CO<sub>2</sub>-Bildung war gering (Abb. 84). Beim Versuchsansatz mit zusätzlicher Stickstoffquelle trat wiederum ein geringer Stickstoffverlust auf (Abb. 86). Dies und der Einbau von Mineralstoffen in Biomasse wird auch am Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 89) deutlich. Bei zusätzlicher Stickstoffgabe wurde auch ein Anstieg der Humifizierungszahl (Abb. 87) und der Laccaseaktivität (Abb. 90) im Substrat gemessen. Wie bei den Versuchen mit artifiziiell kontaminiertem Holz wurde die Aktivität anderer ligninolytischer Enzyme nicht festgestellt. Der Verlauf des pH-Wertes (Abb. 88) war Vergleichbar mit den Versuchen die mit artifiziiell kontaminiertem Holz durchgeführt wurden.

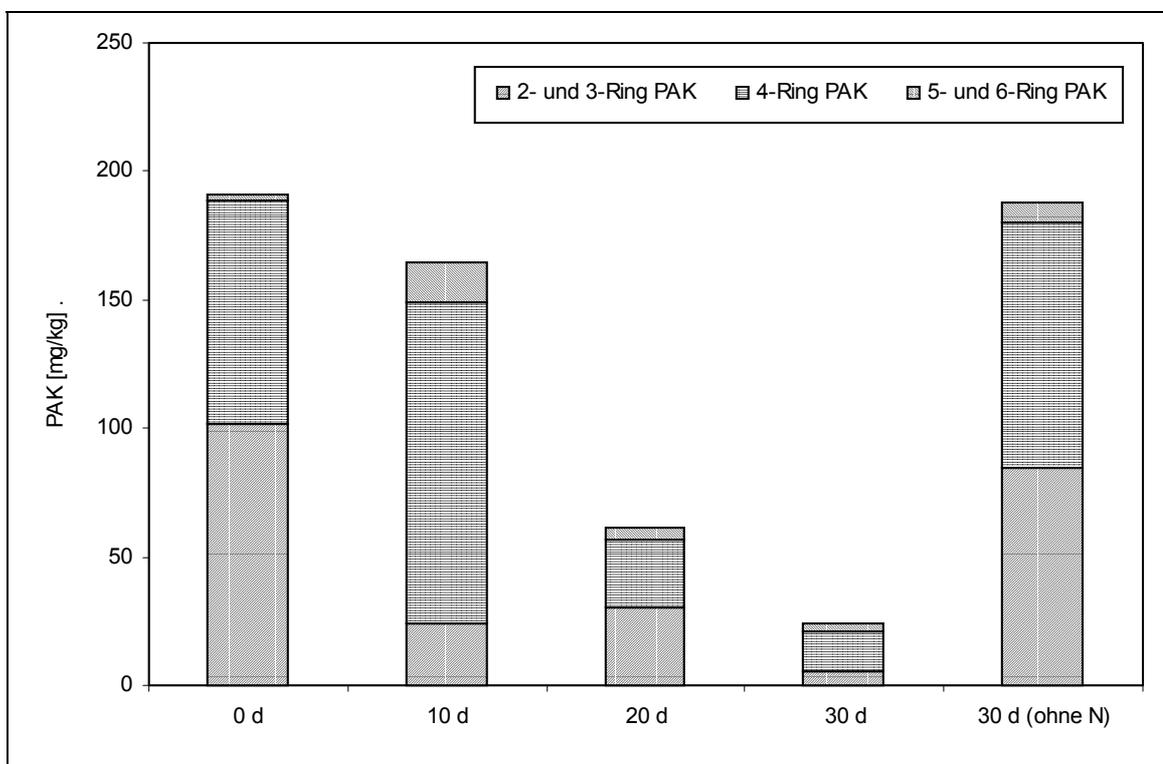


Abb. 83: Gehalt an EPA-PAK bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz unter optimierten Milieubedingungen bzw. ohne Zugabe einer zusätzlichen Stickstoffquelle

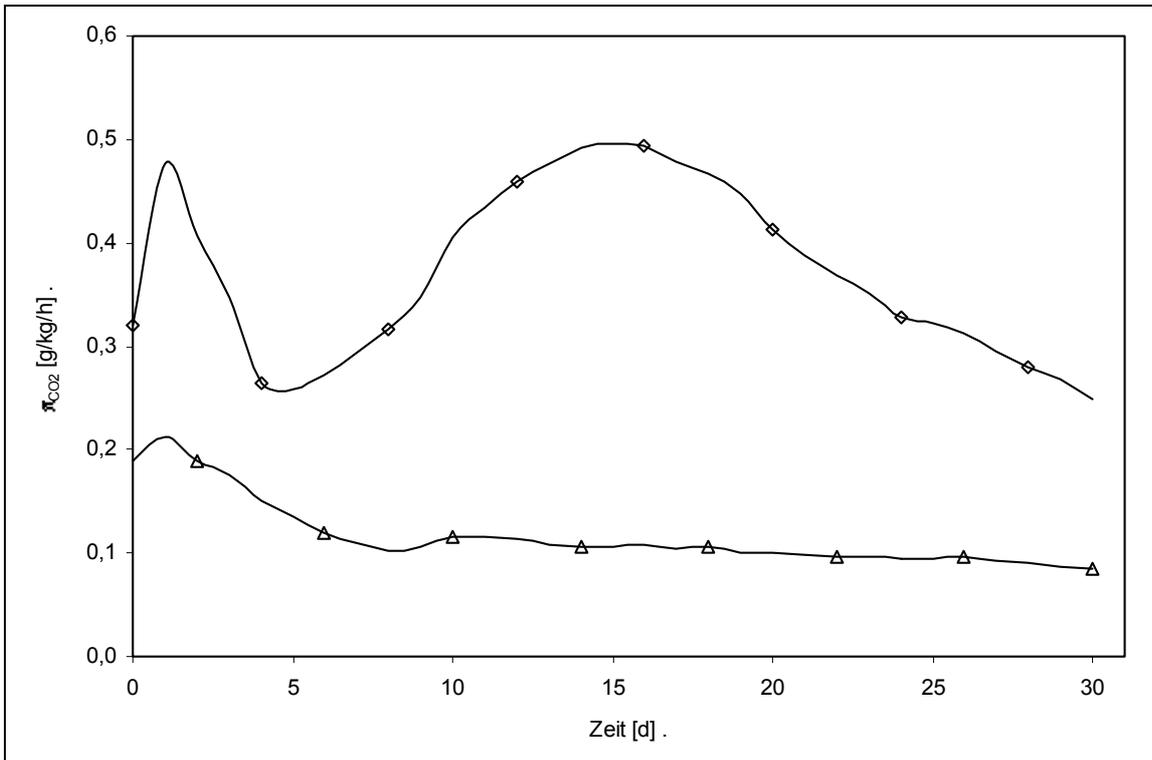


Abb. 84: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spez. CO<sub>2</sub>-Bildungsrate bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz (◇ optimierte Milieubedingungen, △ Kontrollansatz ohne zusätzliche Stickstoffquelle)

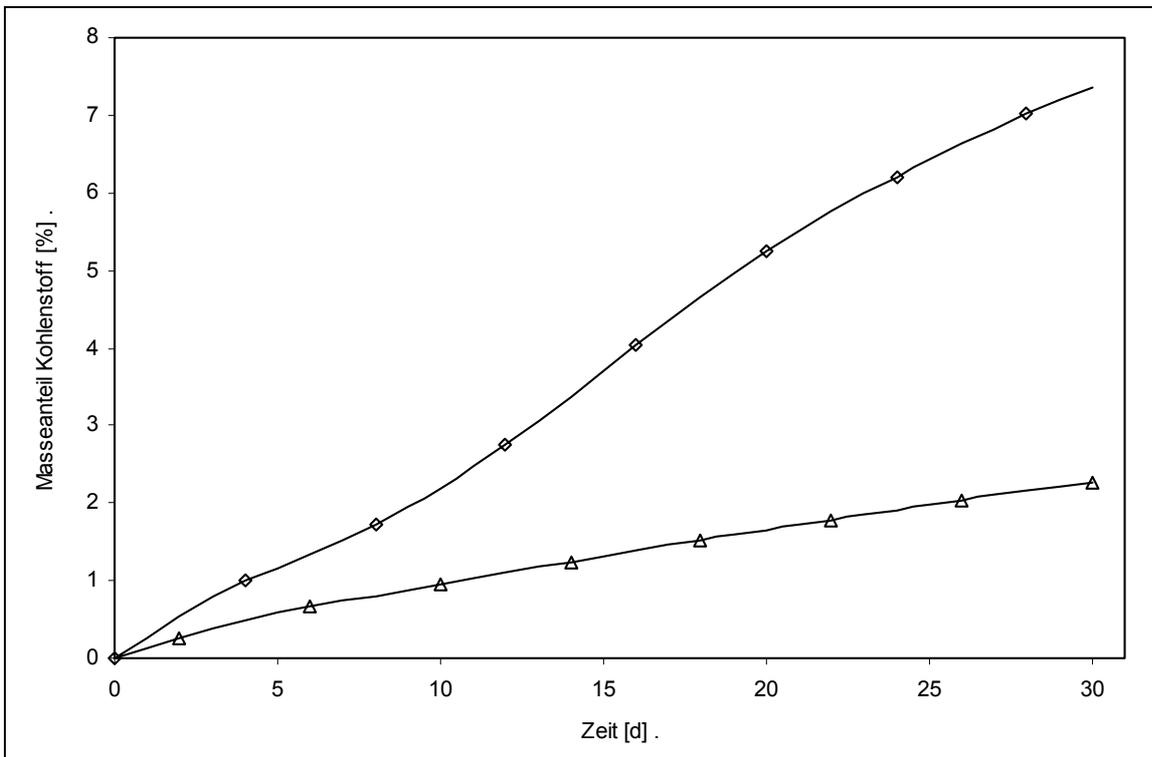


Abb. 85: Anteil des während der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz mit dem gebildeten CO<sub>2</sub> ausgetragenen Kohlenstoffs (◇ optimierte Milieubedingungen, △ Kontrollansatz ohne zusätzliche Stickstoffquelle)

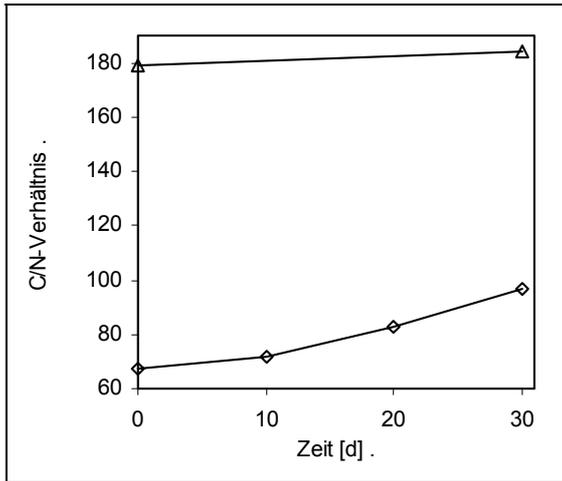


Abb. 86: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz (◇ optimierte Milieubedingungen, △ Kontrollansatz ohne zusätzliche Stickstoffquelle)

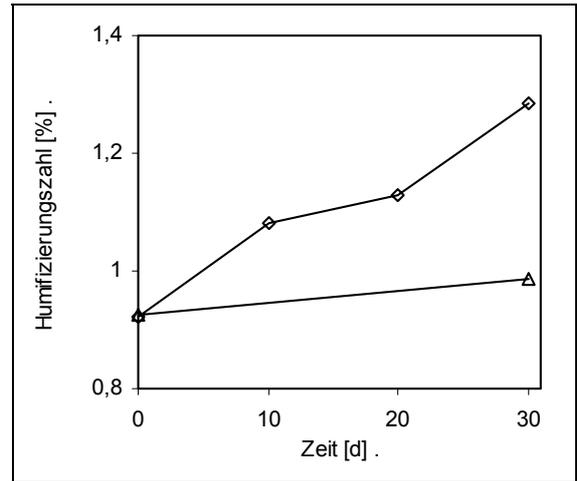


Abb. 87: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz (◇ optimierte Milieubedingungen, △ Kontrollansatz ohne zusätzliche Stickstoffquelle)

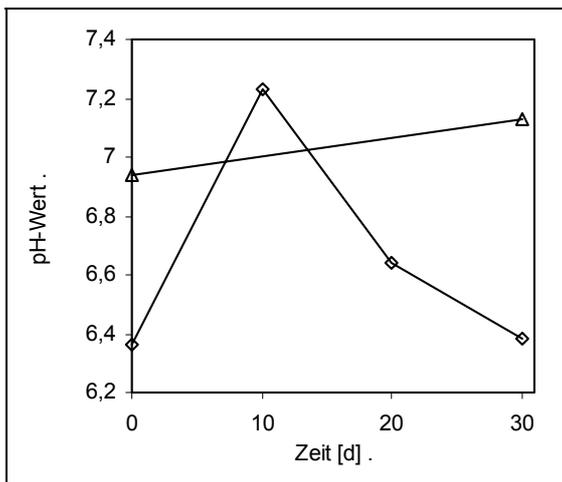


Abb. 88: pH-Wert bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz (◇ optimierte Milieubedingungen, △ Kontrollansatz ohne zusätzliche Stickstoffquelle)

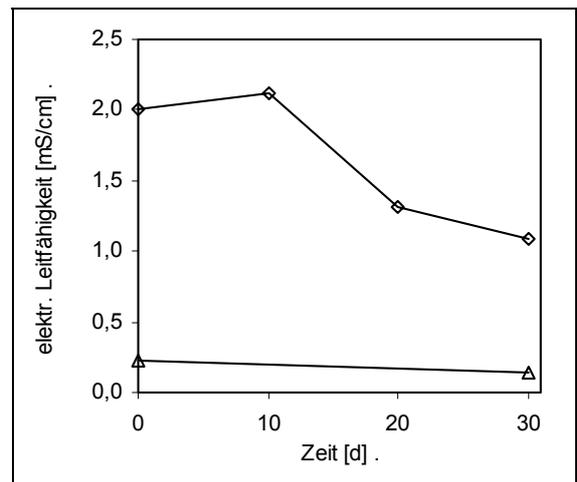


Abb. 89: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz (◇ optimierte Milieubedingungen, △ Kontrollansatz ohne zusätzliche Stickstoffquelle)

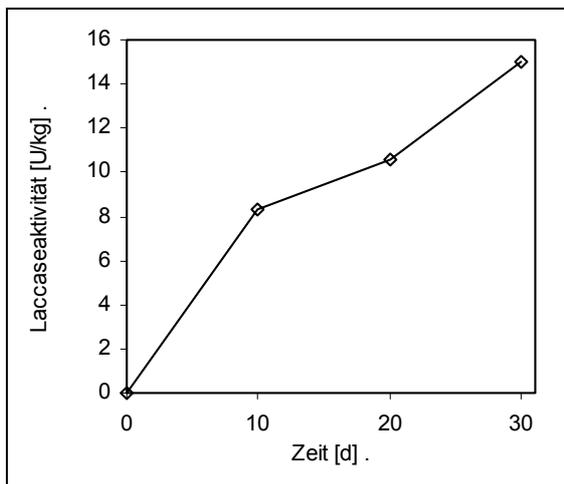


Abb. 90: Laccaseaktivität bei der anaeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz bei optimierten Milieubedingungen

### 4.3 Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation und Variation der Belüftung

Der Versuch zur Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation und Variation der Belüftung erfolgte in der im Abschnitt 3.7.3, Seite 60, beschriebenen Versuchsanlage. Das Ziel war, die Einstellung der im Labormaßstab ermittelten Milieubedingungen für den optimalen PAK-Abbau während der Kompostierung von Altholz durch geeignete Maßnahmen zu unterstützen. So sollte durch die Perkolation mit Prozessflüssigkeit und die Variation der Belüftung die Temperatur in der Rotte gesteuert werden. Dabei erfolgte die Steuerung der Belüftung so, dass eine ausreichende Sauerstoffversorgung gewährleistet wurde. Der Prozessflüssigkeit wurde Melasse zugesetzt, um durch deren mikrobielle Verwertung die Rottetemperatur zu erhöhen. Gleichfalls sollte über die Prozessflüssigkeit eine Beeinflussung des pH-Wertes der Rotte erfolgen.

In Abb. 91 wird der Einfluss der Belüftung und der Perkolation mit Prozessflüssigkeit auf den Temperaturverlauf des Rotteprozesses deutlich. Der Temperaturanstieg zu Versuchsbeginn wurde durch die Perkolation mit Prozessflüssigkeit unterbrochen, die Temperatur in der Rotte sank und stieg erst wieder nach dem Unterbrechen der Perkolation. Die Erhöhung des Volumenstromes der Belüftung von 300 ml/min auf 1000 ml/min am 7. Tag führte wieder zur Abkühlung der Rotte. Um eine Abkühlen der Rotte unter 30 °C zu verhindern wurde am 9. Tag mit der Perkolation von melassehaltiger Prozessflüssigkeit begonnen. Durch die mikrobielle Verwertung der Melasse stieg die Temperatur in der Rotte zunächst wieder an. Im weiteren Verlauf wurde mit der Prozessflüssigkeit und mit der Abluft mehr Wärme abgeführt, als durch die Mikroorganismen produziert wurde, so dass die Perkolation am 13. Tag unterbrochen wurde. Dies führte kurzzeitig zum erneuten Anstieg der Temperatur, die jedoch nach der weitgehenden Verwertung organischer Kohlenstoffverbindungen in der Prozessflüssigkeit (Abb. 95) wieder unter 30 °C fiel. Zur Anhebung

der Temperatur wurde mit frischer Prozessflüssigkeit, der wiederum 10 % Melasse (w) zugesetzt wurde, perkoliert. Dadurch wurde erneut die Temperatur in der Rotte erhöht, jedoch sank sie wiederum, ähnlich wie im vorangegangenen Perkulationszyklus, nach der mikrobiellen Verwertung leicht verwertbarer Kohlenstoffverbindungen in der Melasse. Um das weitere Auskühlen der Rotte zu verhindern, wurde zunächst die Belüftung reduziert, die Perkolation wurde noch nicht unterbrochen, um den Anstieg des pH-Wertes in den basischen Bereich zu verhindern.

Der Vergleich von Abb. 92 mit den Ergebnissen der im Abschnitt 4.2 dargestellten Versuche zeigt, dass während der Perkolation der PAK-Abbau gehemmt wurde. Aus diesem Grund wurde am 34. Tag die Perkolation eingestellt. Um den daraufhin einsetzenden Temperaturanstieg zu begrenzen, wurde am 71. Tag der Volumenstrom der Belüftung von 500 ml/min auf 1000 ml/min erhöht.

Die Hemmung des Rotteprozesses durch die Perkolation wird nicht nur im mangelnden Abbau der PAK deutlich (Abb. 92), auch die Humifizierungszahl (Abb. 98) zeigt erst signifikante Veränderungen nach dem Ende der Perkolation. Gleichfalls war während der Perkolation keine Laccaseaktivität (Abb. 99) in der Rotte nachweisbar.

Durch die Perkolation wurde die Messung der CO<sub>2</sub>-Produktion gestört, so dass sie erst ab dem 34. Tag zuverlässig gemessen werden konnte. Sie war zu diesem Versuchsabschnitt im aus anderen Versuchen bekannten Bereich (Abb. 93).

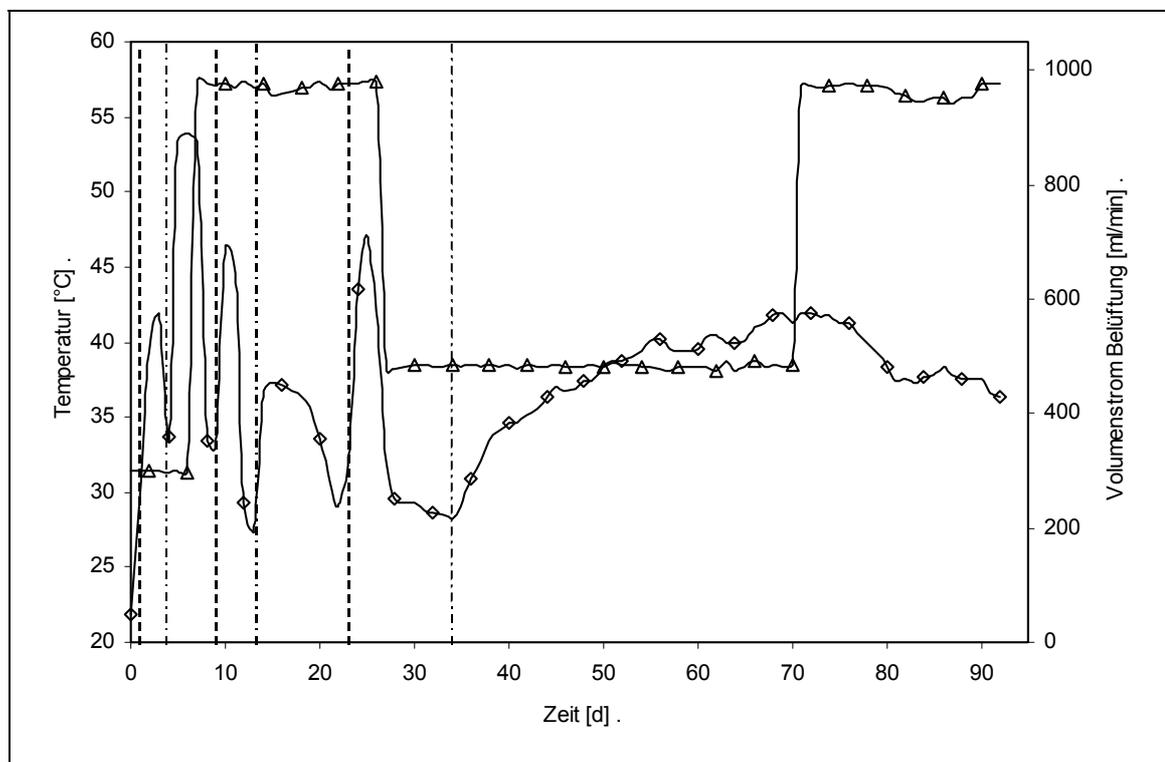


Abb. 91: Temperaturverlauf (◇) und Volumenstrom der Belüftung (△) bei der Steuerung der Rottebedingungen (gestrichelte Linie: Start der Perkolation, Strich-Punkt-Linie: Stop der Perkolation)

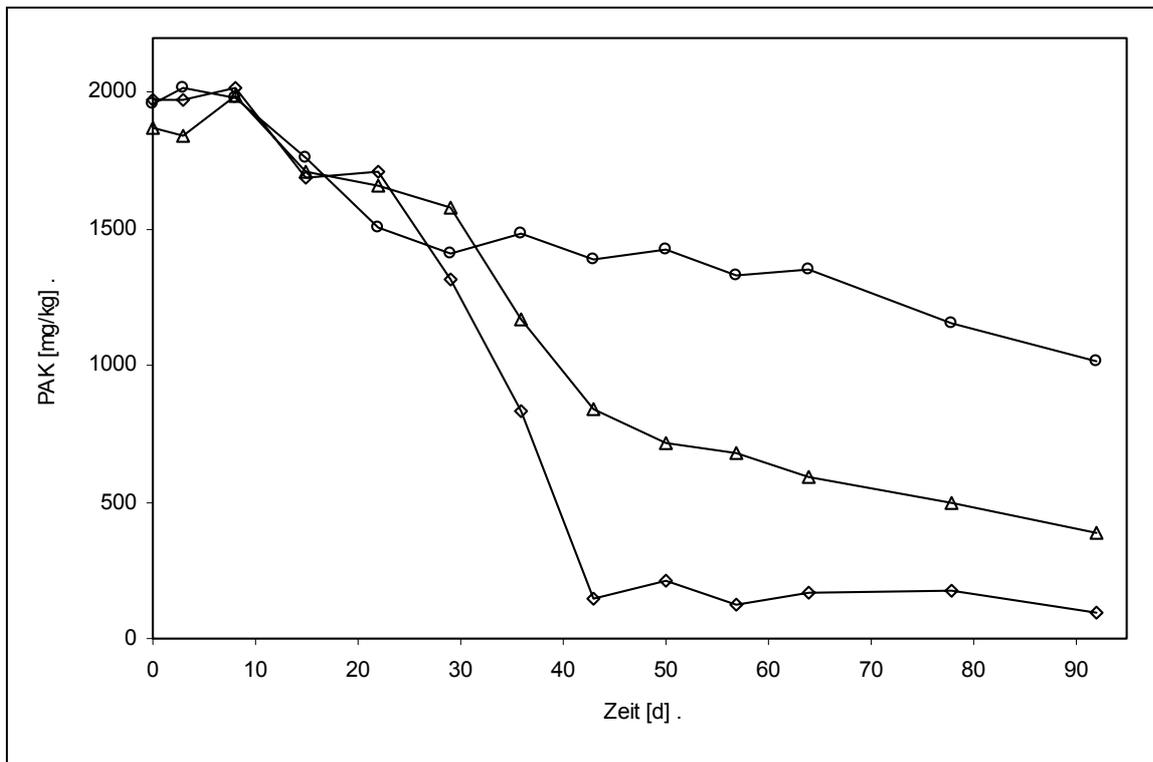


Abb. 92: PAK-Konzentration im Holz bei der Steuerung der Rottebedingungen (◇ Phenanthren, △ Anthracen, ○ Pyren)

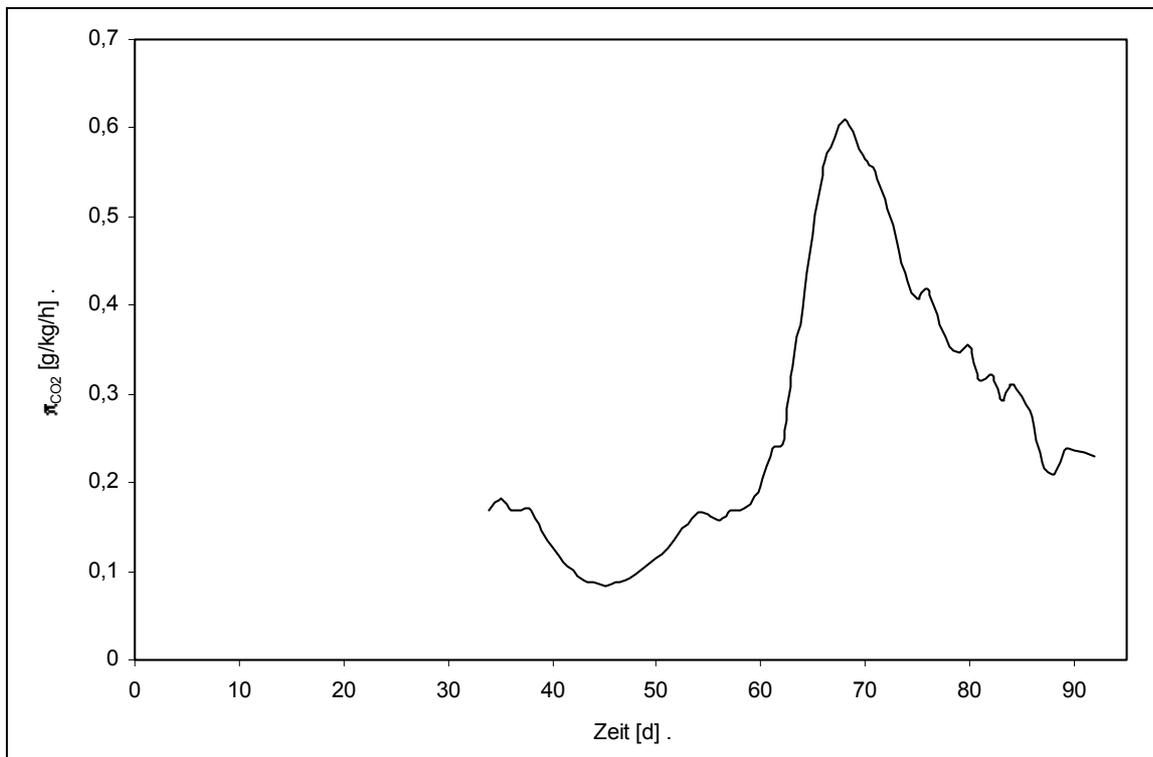


Abb. 93: Auf den Kohlenstoff in der Rotte bezogene spezifische CO<sub>2</sub>-Bildungsrate bei der Steuerung der Rottebedingungen (Zu Versuchsbeginn keine Messung auf Grund der Beeinflussung des Gasstromes durch die Perkolation mit Prozessflüssigkeit möglich)

Durch die Regelung des pH-Wertes der Prozessflüssigkeit wurde der aus Abschnitt 4.2.3.3 bei der Untersuchung mit Melasse beschrieben starke Anstieg des pH-Wertes der Rotte

verhindert, jedoch konnten zeitweise basische Bedingungen nicht ganz unterbunden werden (Abb. 94).

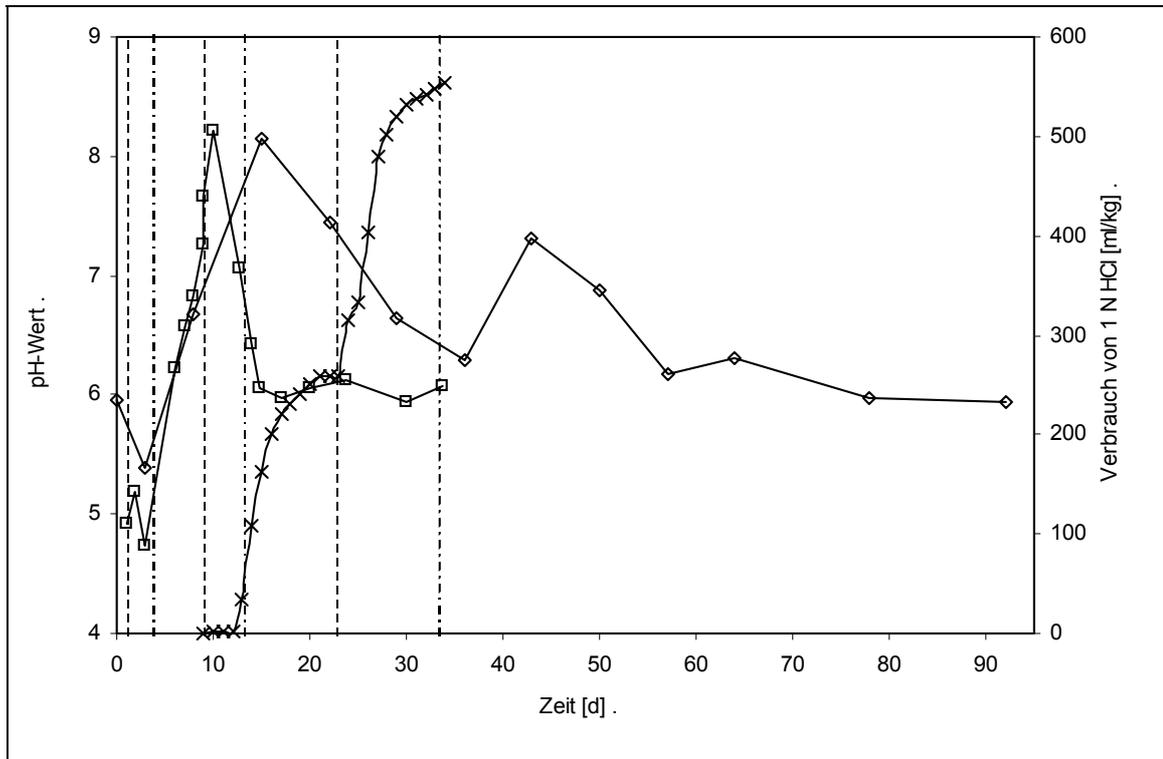


Abb. 94: pH-Wert im Holz (◇) und in der Prozessflüssigkeit (□) sowie der Verbrauch von 1N HCl zur Regulation des pH-Wertes der Prozessflüssigkeit (×) bei der Steuerung der Rottebedingungen (gestrichelte Linie: Start der Perkolation, Strich-Punkt-Linie: Stop der Perkolation)

Durch Abbau des in der Melasse enthaltenen Proteins wird Stickstoff frei, der Ammoniumgehalt der Prozessflüssigkeit stieg aus diesem Grund an (Abb. 95), auch das C/N-Verhältnis in der Rotte wurde eingengt (Abb. 96).

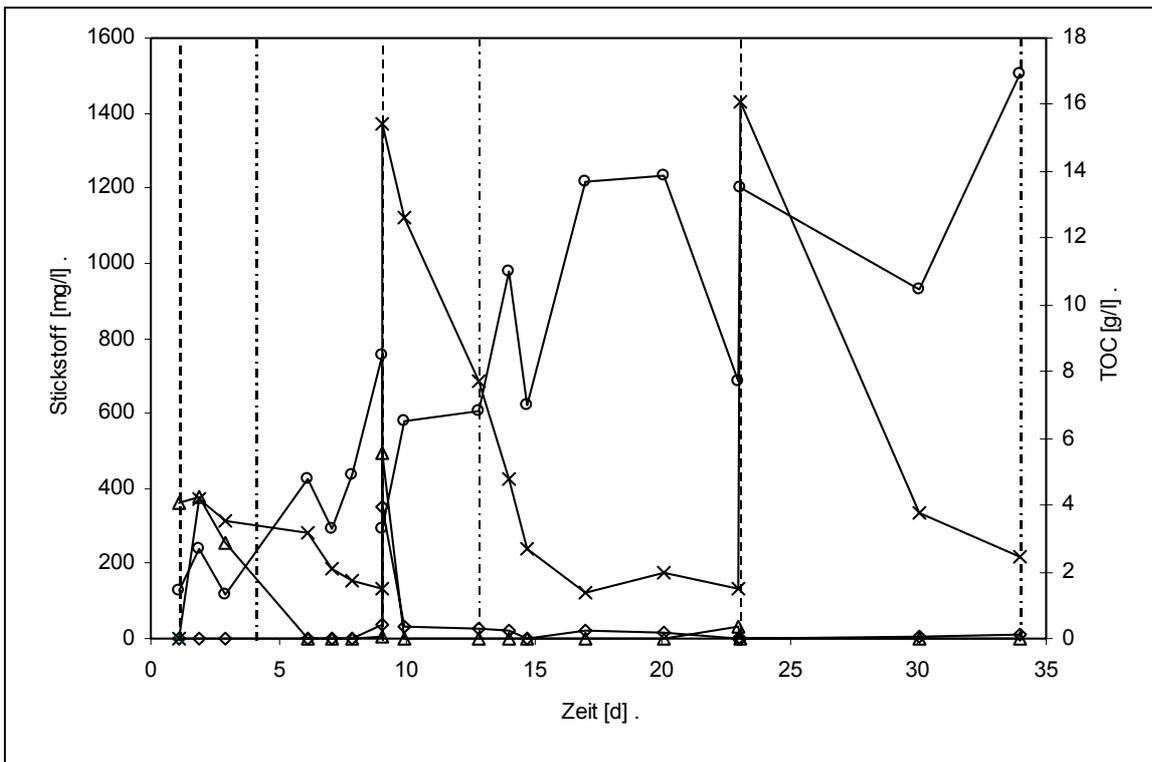


Abb. 95: Konzentration von Ammonium-Stickstoff (○), Nitrat-Stickstoff (△), Nitrit-Stickstoff (◇) und des organisch gebundenen Kohlenstoffs (×) in der perkolierten Prozessflüssigkeit bei der Steuerung der Rottebedingungen (gestrichelte Linie: Start der Perkolation, Strich-Punkt-Linie: Stop der Perkolation, Werte für Nitrat und Nitrit mit 10 multipliziert)

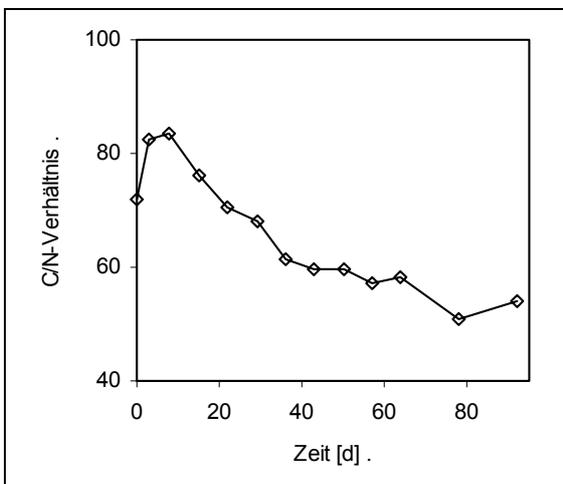


Abb. 96: C/N-Verhältnis bei der Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation

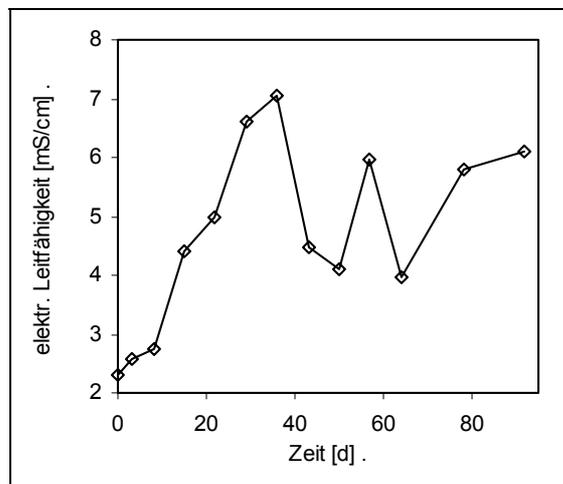


Abb. 97: Elektrische Leitfähigkeit bei der Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation

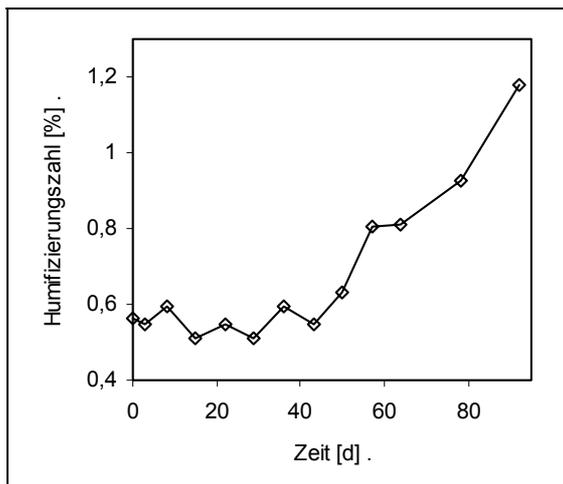


Abb. 98: Humifizierungszahl bei der Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation

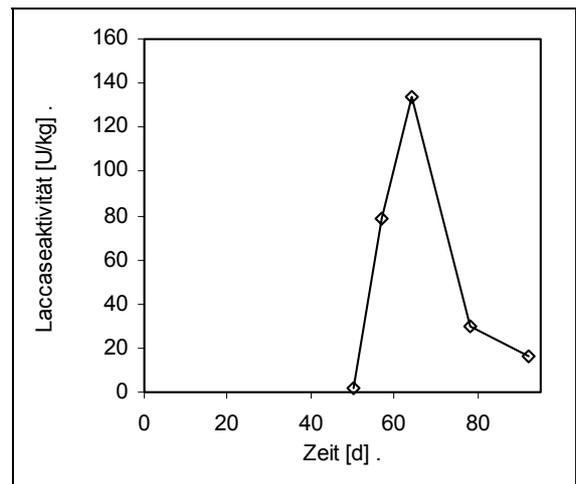


Abb. 99: Laccaseaktivität bei der Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation

#### 4.4 PAK-Abbau durch isolierte Laccase

Die Fähigkeit von Laccase zur in vitro Oxidation von PAK wird von verschiedenen Autoren beschrieben (JOHANNES et al., 1996; COLLINS et al., 1996). Die Autoren zeigten die durch Laccase katalysierte Oxidation verschiedener PAK, darunter auch Anthracen, die mit Hilfe eines Tensids, z. Bsp. TWEEN 80<sup>®</sup> in einem Puffer gelöst sind. Untersuchungen zur in vitro Oxidation von PAK durch Laccase in Gegenwart von Holz sind nicht bekannt. Die Untersuchungen zum PAK-Abbau erfolgten mit der Laccase SP 850.

Als Vorversuch (Beschreibung in Abschnitt 3.7.4, Seite 64) wurde in einem Puffermedium die Oxidation von Anthracen durch Laccase SP 850 in Gegenwart der Mediatoren 2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenthiaolin-6-sulfonsäure) (ABTS) und 1-Hydroxybenzotriazol (HBT) untersucht. Anschließend erfolgte die Untersuchung der Wirkung der Laccase auf mit den PAK Phenanthren, Anthracen und Pyren beladenem Holz.

Abb. 100 zeigt die HPLC-Chromatogramme der Extrakte einzelner Versuchsansätze der durch Laccase katalysierten Anthracenoxidation in Flüssigmedium. Im Versuchsansatz, bei dem keine Laccase und kein Mediator der Pufferlösung zugegeben wurde, wurde nach 72 Stunden die eingesetzte Menge Anthracen (40 µg) wiedergefunden. Bei dem Versuchsansatz mit HBT- und Laccasezugabe war nach 72 Stunden kein Anthracen mehr in der Pufferlösung nachweisbar. Das Anthracen wurde offenbar vollständig zu einem Metaboliten umgesetzt, der im Chromatogramm den Peak mit der Retentionszeit 7:12 min aufweist. Durch Vergleich des UV-Spektrums dieser Verbindung (Abb. 101) mit dem von PERKAMPUS (1992) dargestellten UV-Spektrum von Anthrachinon und der Retentionszeit, wurde diese Verbindung als Anthrachinon identifiziert. Die nach 72 Stunden in den einzelnen Versuchsansätzen gefundenen Mengen Anthracen bzw. Anthrachinon sind in Abb. 102 dargestellt. Während bei dem Versuchsansatz ohne Zugabe von Laccase und Mediator und bei dem Versuchsansatz mit Zugabe von ABTS, jedoch ohne Laccase, kein

Anthracen umgesetzt wurde, wurde beim Versuchsansatz mit ABTS und Laccasezugabe ca. 10 % des Anthracens umgesetzt. Im Versuchsansatz mit Laccasezugabe ohne einen Mediator erfolgte ein Anthracenumsatz von ca. 3%. Auch im Versuchsansatz mit HBT und ohne Laccasezugabe wurde Anthrachinon in einer 2% der Anthracenmenge entsprechenden Konzentration gefunden.

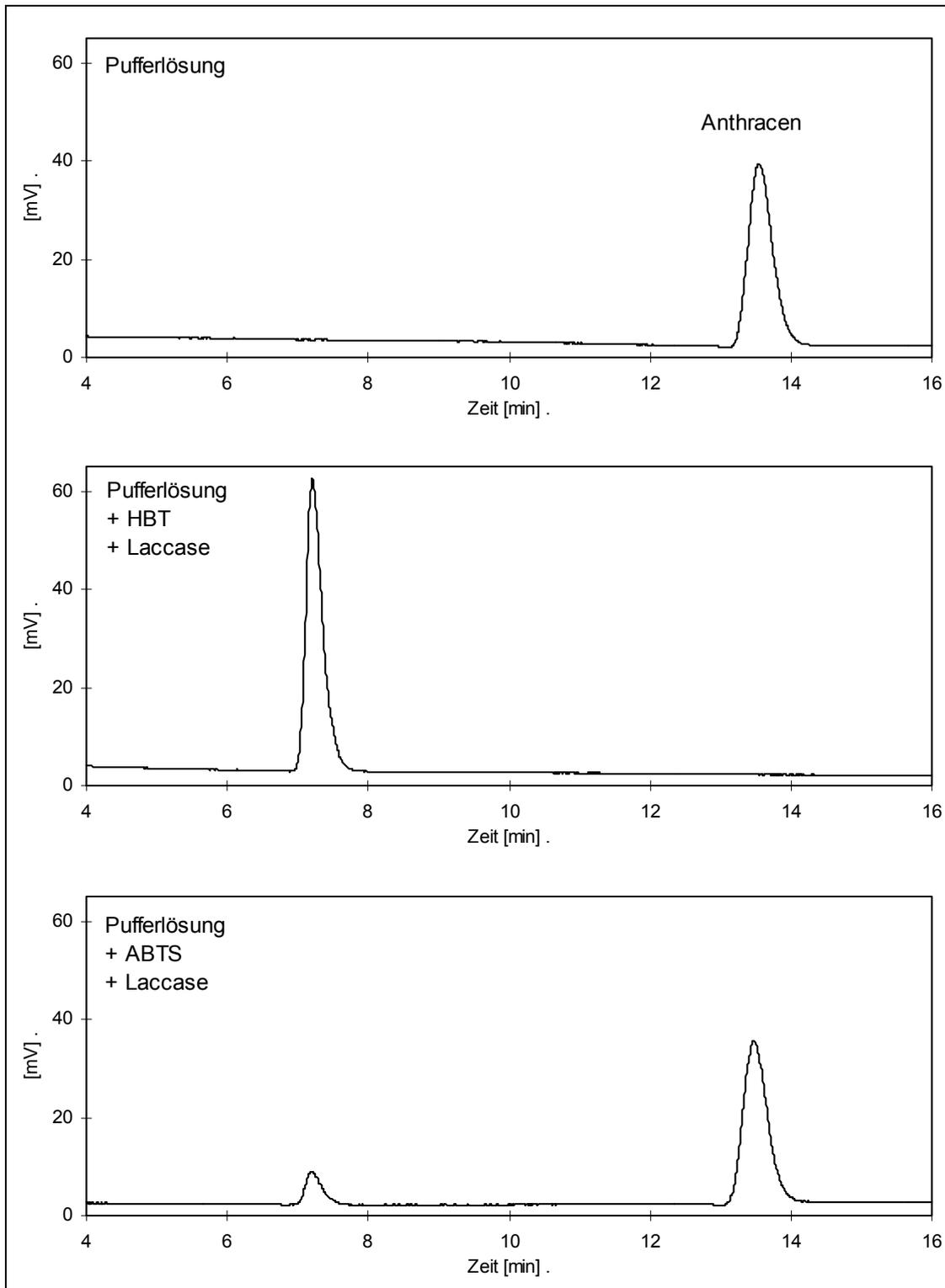


Abb. 100: HPLC-Chromatogramme der Extrakte einzelner Versuchsansätze der durch Laccase katalysierten Anthracenoxidation in Flüssigmedium ( $\lambda_{det} = 254 \text{ nm}$ )

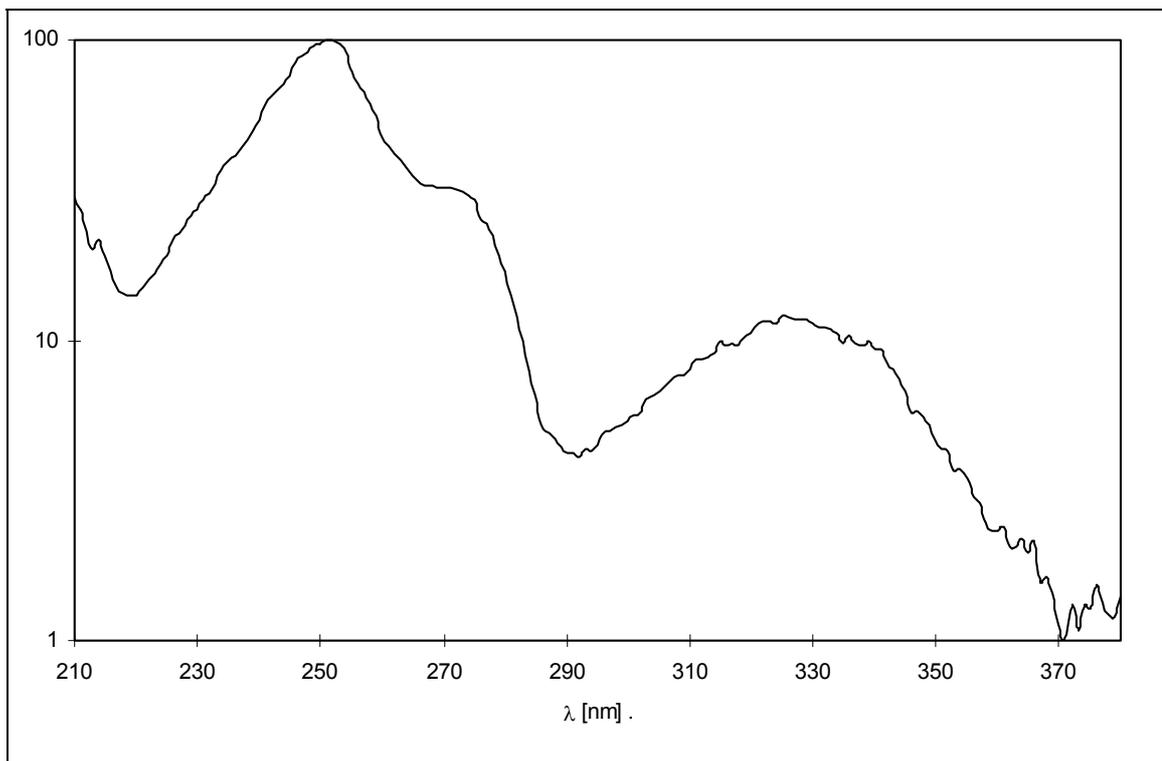


Abb. 101: UV-Spektrum des Produktes der Umsetzung von Anthracen durch Laccase

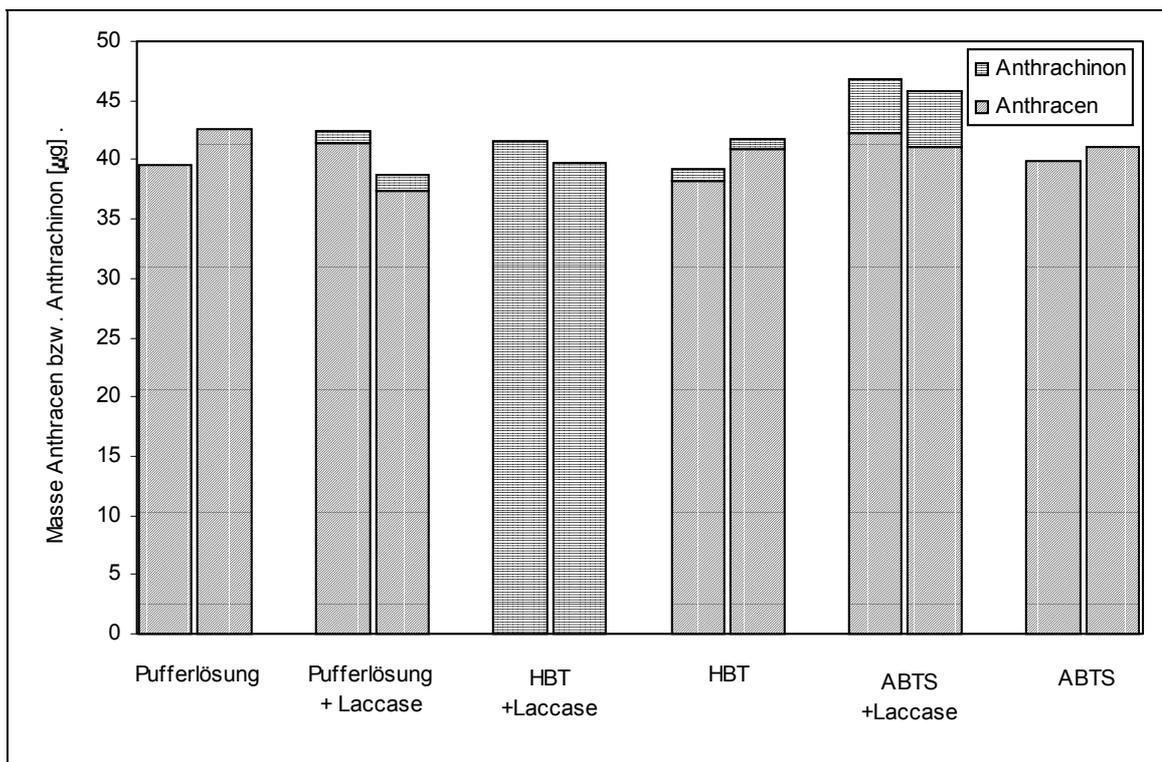


Abb. 102: Nach 72 Stunden in den einzelnen Versuchsansätzen gefundene Masse Anthracen bzw. Anthrachinon

Für die Umsetzung von Anthracen durch Laccase SP 850 in Pufferlösung erwies sich HBT als geeigneter Mediator, so dass HBT als Mediator für die Untersuchung des Einflusses

von isolierter Laccase auf PAK-belastetes Holz gewählt wurde (Beschreibung in Abschnitt 3.7.4, Seite 64).

Nach 72 Stunden Versuchszeit wurde im Versuchsansatz mit Laccasezugabe 12,5 % weniger Anthracen gefunden als im Ansatz ohne Laccasezugabe (Abb. 103). Von dem aus dem Anthracen gebildeten Anthrachinon wurde nach dieser Zeit im Versuchsansatz mit Laccasezugabe viermal mehr gefunden (61 µg) als im Ansatz ohne Laccasezugabe.

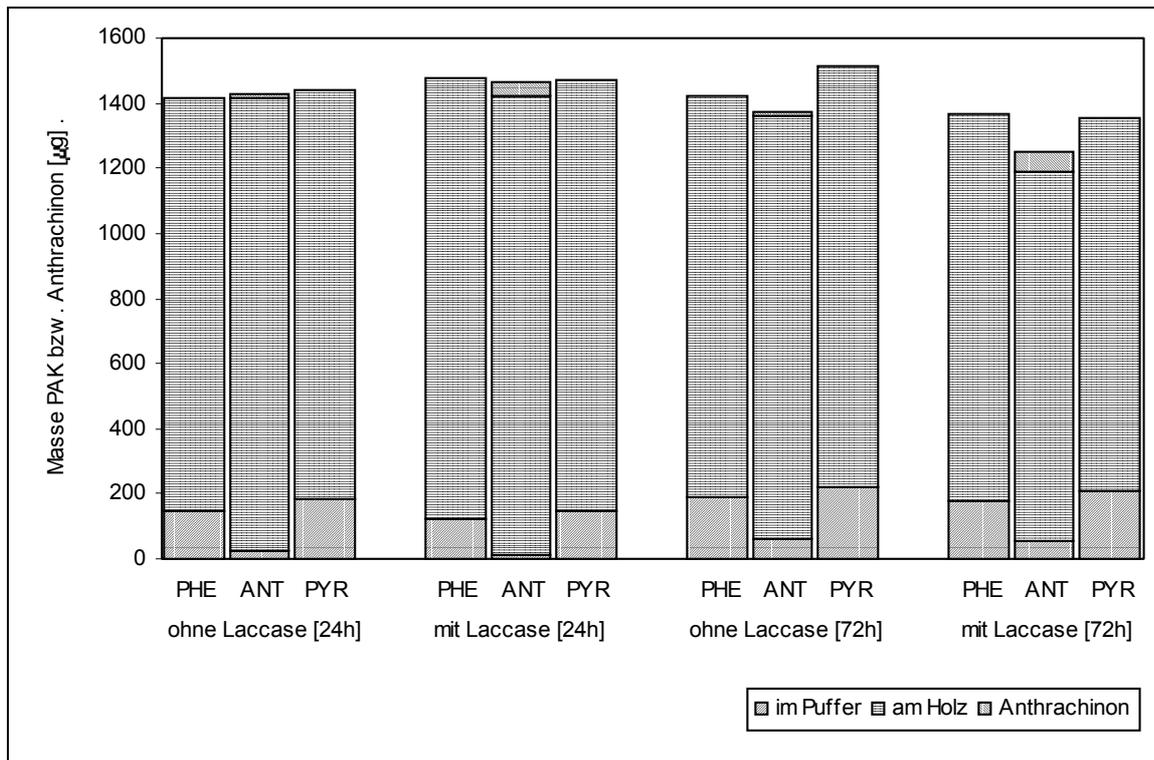


Abb. 103: Konzentration von PAK bzw. Anthrachinon bei der Einwirkung isolierter Laccase auf PAK-belastetes Holz (PHE: Phenanthren, ANT: Anthracen, PYR: Pyren)

Die Aktivität der eingesetzten Laccase nahm während des Versuches stark ab. Von den zu Beginn eingesetzten 8 U waren nach 24 Stunden noch 0,192 U (2,4 %) und nach 72 Stunden nur noch 0,015 U (0,2 %) nachweisbar (Abb. 104). Aus diesem Grund erfolgte unter den gleichen Bedingungen ein Versuch mit Nachdosierung von Laccase. Zu dem Versuchsansatz mit Laccasenachdosierung und zum Kontrollansatz wurde zu Beginn Laccase mit einer Aktivität von 8 U zugegeben. Eine Nachdosierung von jeweils 8 U Laccase erfolgte nach 24, 48, 72 und 96 h (Abb. 105). Nach einer Gesamtzeit von 162 h wurde die Konzentration der PAK und eventueller Reaktionsprodukte im Puffer und am Holz bestimmt (Abb. 106). Der Anteil des zu Anthrachinon umgesetzten Anthracen war bei der Nachdosierung von Laccase ca. doppelt so hoch als ohne Nachdosierung, jedoch mit einem Anteil von 9,8 % sehr gering.

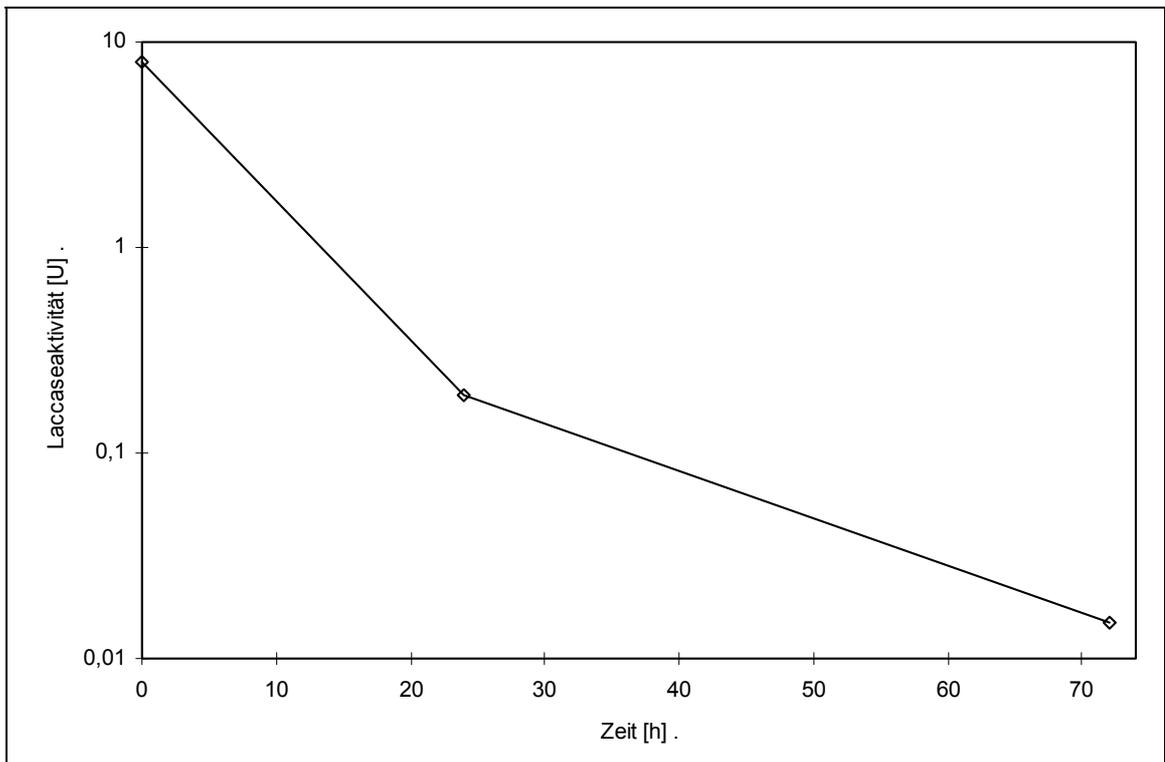


Abb. 104: Aktivität von Laccase SP 850 während der Einwirkung auf PAK-belastetes Holz

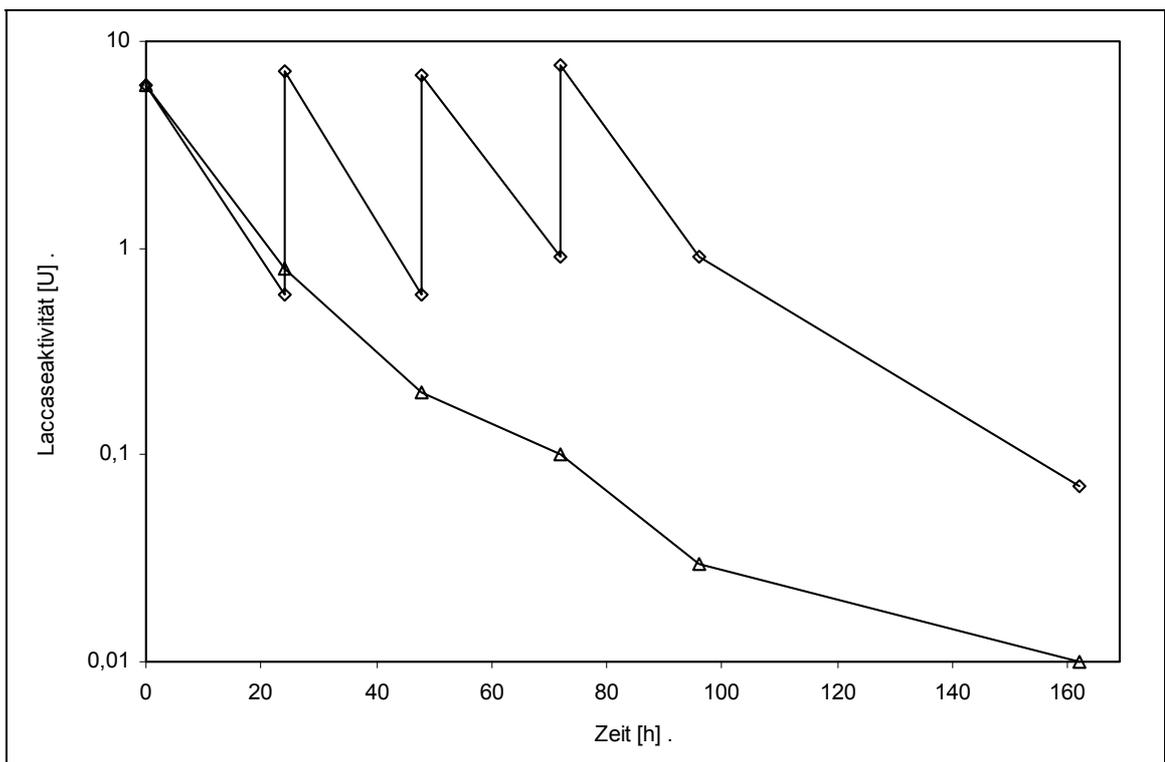


Abb. 105: Aktivität von Laccase SP 850 während der Einwirkung auf PAK-belastetes Holz bei Nachdosierung von Laccase ( $\diamond$  mit Nachdosierung,  $\triangle$  ohne Nachdosierung)

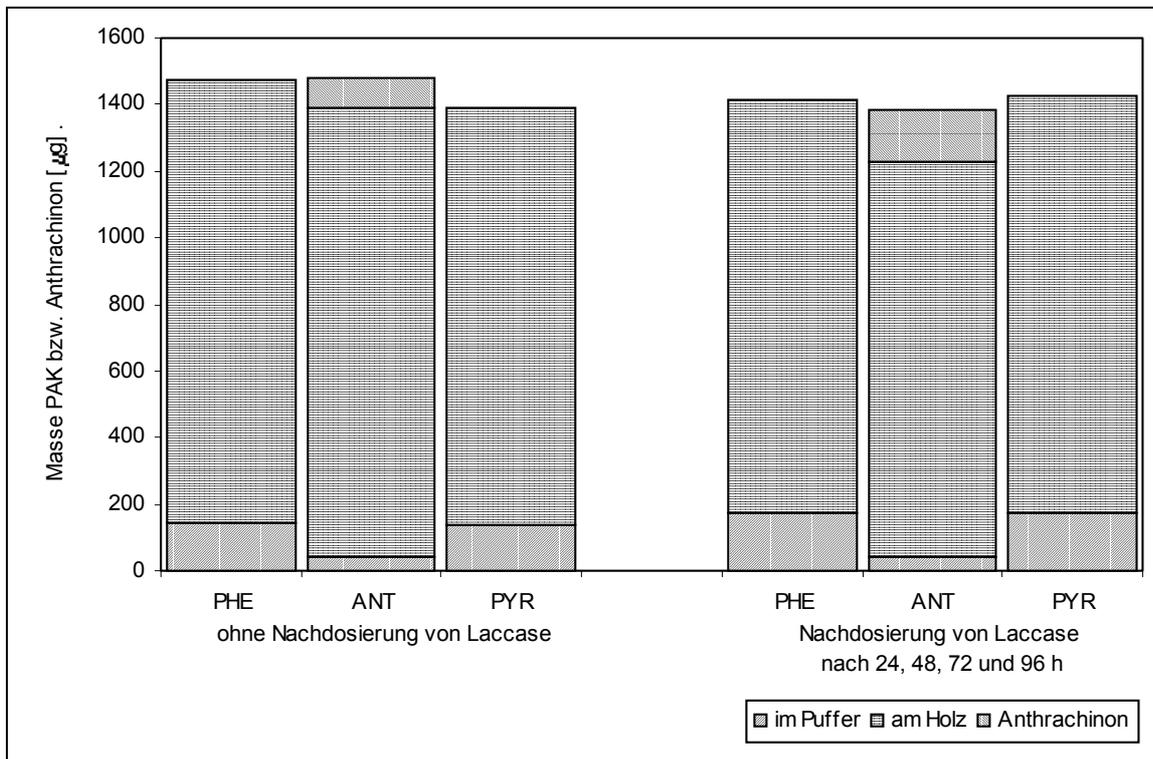


Abb. 106: Konzentration von PAK bzw. Anthrachinon bei der Einwirkung isolierter Laccase auf PAK-belastetes Holz bei Nachdosierung von Laccase

#### 4.5 Untersuchungen zum PAK-Abbau mit isolierten Holzbestandteilen

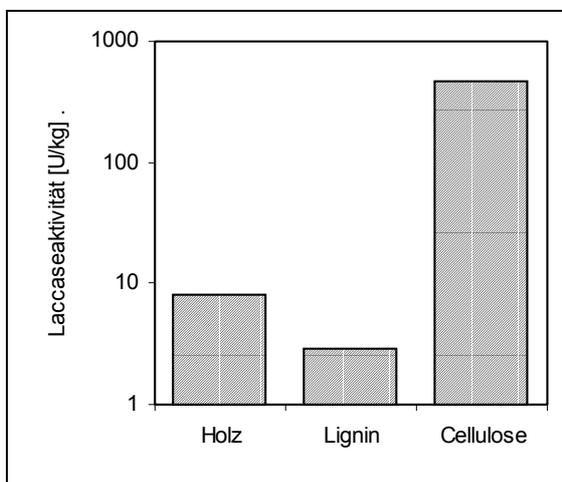


Abb. 107: Laccaseaktivität nach 28 Tagen bei der Untersuchung des Abbaus von an isolierte Holzbestandteile gebundenem Anthracen

Bei der Untersuchung des Abbaus von an unterschiedliche Holzbestandteile gebundenem Anthracen zeigten sich deutliche Unterschiede in der Laccaseaktivität (Abb. 107) und in der Abbaurate (Abb. 108). Der Anthracenabbau erfolgte beim Holz am schnellsten. Die Abbaurate des Anthracen war bei der Cellulose und beim Lignin deutlich geringer als beim mit Anthracen beladenem Holz. Die Laccaseaktivität zu Versuchsende war beim Lignin am geringsten, lag aber, wie die Laccaseaktivität im Holz, in den aus anderen Versuchen bekannten Bereich. Bei dem Versuchsansatz

mit Anthracen beladener Cellulose war die Laccaseaktivität deutlich höher als bei den anderen beiden Versuchsansätzen. Die Ursache dafür ist, dass die Cellulose das als Substrat von den laccaseproduzierenden Mikroorganismen bevorzugt wird.

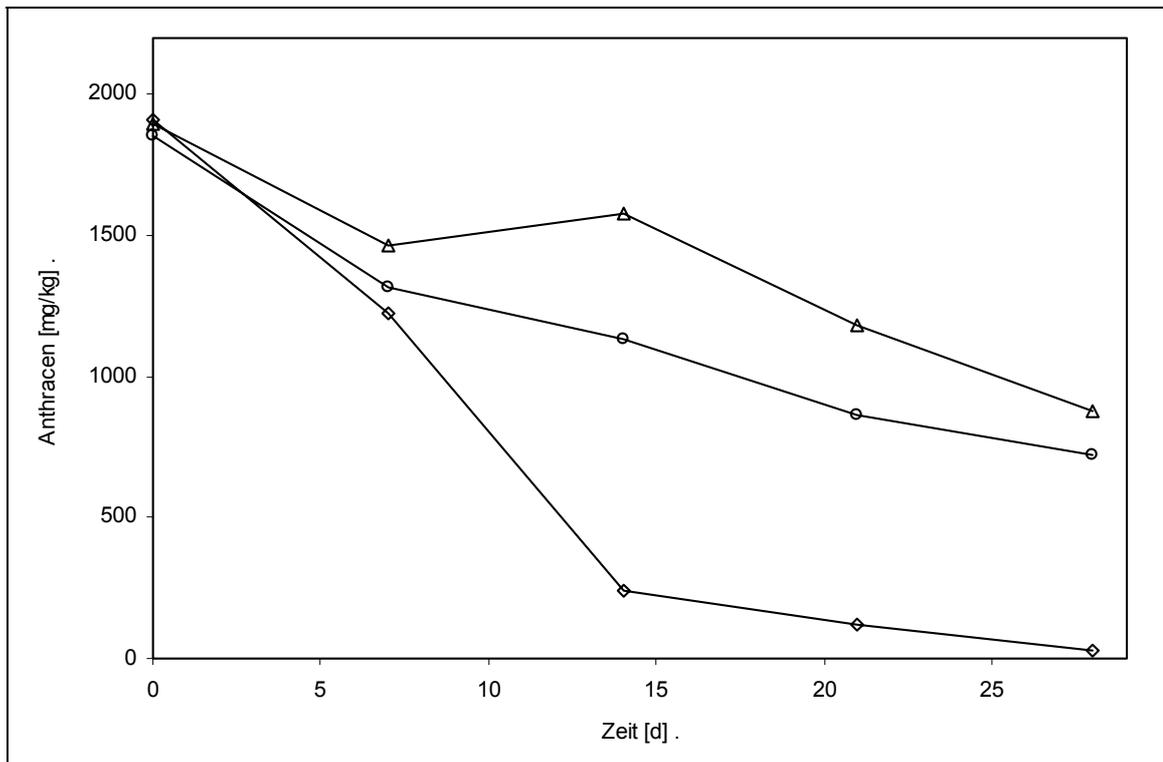


Abb. 108: Anthracenkonzentration bei der Untersuchung des Abbaus von an isolierte Holzbestandteile gebundenem Anthracen ( $\diamond$  Holz,  $\triangle$  Lignin,  $\circ$  Cellulose)

#### 4.6 Versuch zur Kompostierung von belastetem Altholz unter large scale- Bedingungen

Bedingt durch die Wechselwirkungen zwischen der durch die mikrobielle Tätigkeit erzeugten Wärme, der damit verbundenen Temperaturerhöhung des Substrates, der Wärmeabgabe an die Umgebung und der Auswirkung der Substrattemperatur auf die Tätigkeit der Mikroorganismen verläuft die Kompostierung von Haus- und Biomüll in charakteristischen Temperaturphasen [KUTZNER und JÄGER, 1994]. Dabei werden teilweise Temperaturen von 70...80 °C erreicht (Abb. 10). Auch aus der Praxis der gewerblichen Holzkompostierung sind Temperaturen in der Kompostmiete von über 60 °C bekannt.

Bei Untersuchungen zur Kompostierung von Holz im Labor- und Technikumsmaßstab in ungesteuerten Reaktoren wurden nur Maximaltemperaturen zwischen 30 und 40 °C erzielt. Die Ursache ist zum einen die schlechtere mikrobielle Verwertbarkeit des Holzes gegenüber den im Haus- und Biomüll enthaltenen organischen Verbindungen. Eine bedeutende Rolle spielt aber auch der geometrische Unterschied zwischen Modellsystem und realer Kompostmiete. Durch das große Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen kommt es beim Modellsystem zu einer größeren Wärmeabgabe über die Oberfläche als bei einer realen Kompostmiete.

Durch Kompostierung von belastetem Altholz im technischem Maßstab (Abschnitt 3.7.6) wurde der Rotteverlauf, besonders die Temperaturentwicklung, mit dem Rotteverlauf unter Laborbedingungen verglichen.

Abb. 109 zeigt die Konzentration der EPA-PAK [EPA, 1979] im Verlauf der Kompostierung. Die Wiederfindung ausgewählter Komponenten am 65. und am 93. Versuchstag ist in Abb. 110 dargestellt. Diese Messergebnisse beruhen auf den PAK-Gehalten im Aceton/Cyclohexan-Extrakt der ASE-Extraktion. Nach der ASE-Extraktion konnten durch den Aufschluss mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung keine weiteren PAK extrahiert werden. Bei beiden Mieten wurden die PAK im Holz teilweise abgebaut bzw. nicht mit Lösemittel extrahierbar festgelegt. Dabei verlief der Schadstoffabbau in der Miete mit Kompostzusatz deutlich besser als in der Miete mit dem Zusatz von Gülle. In der Miete mit Kompostzusatz sank der Schadstoffgehalt zu Versuchsbeginn schneller als zum Ende des Versuches.

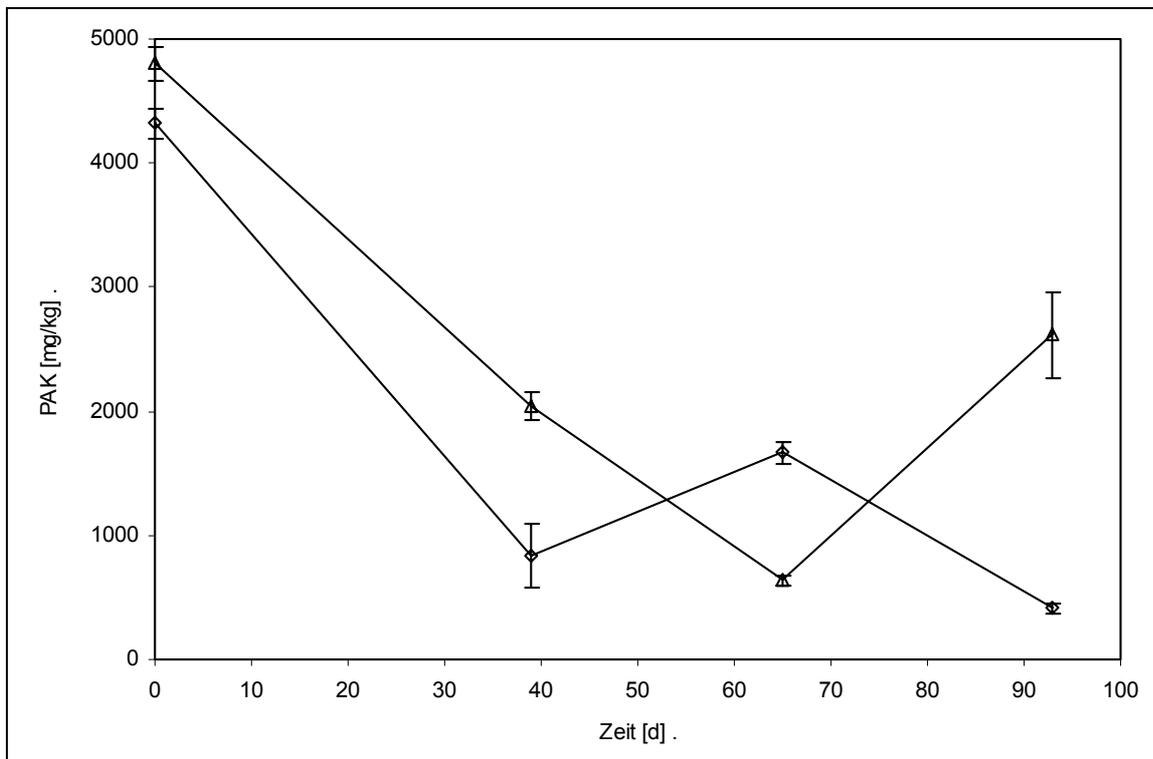


Abb. 109: Summe der EPA-PAK im Holz während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen ( $\diamond$  Kompostzugabe,  $\triangle$  Güllezugabe)

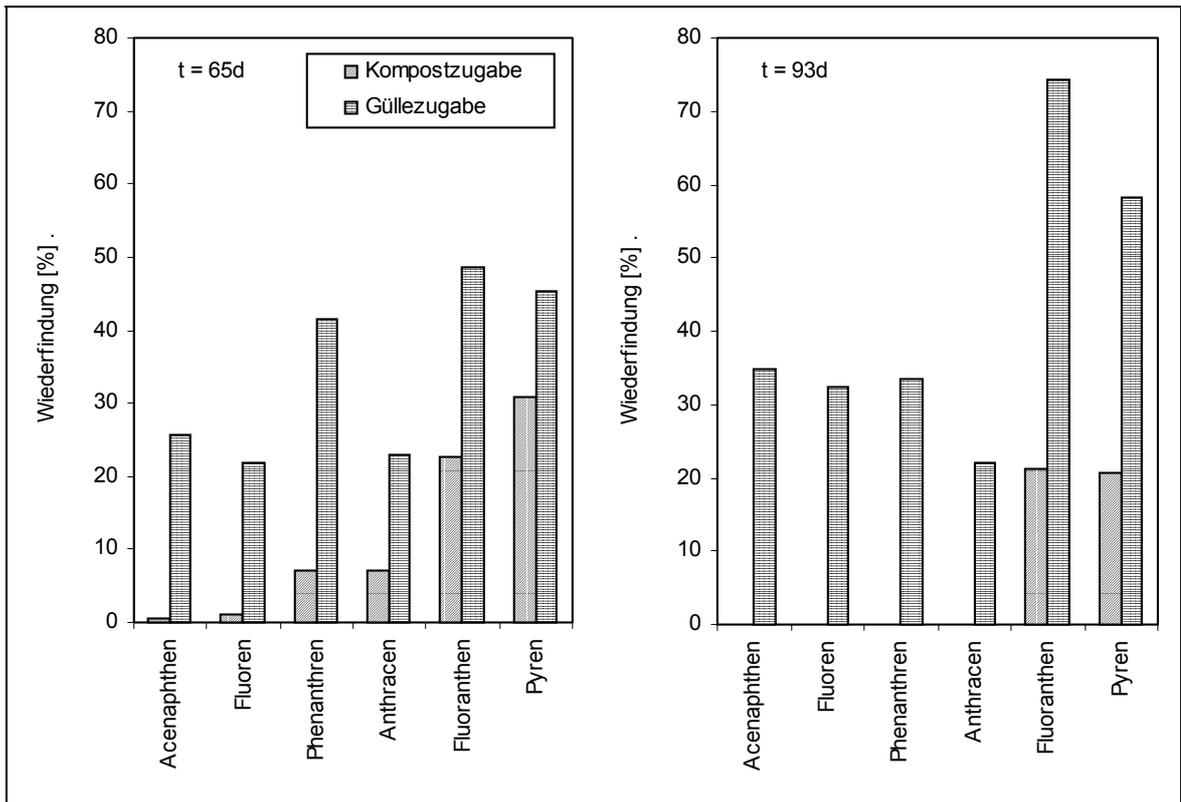


Abb. 110: Wiederfindung ausgewählte EPA-PAK im Holz während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen

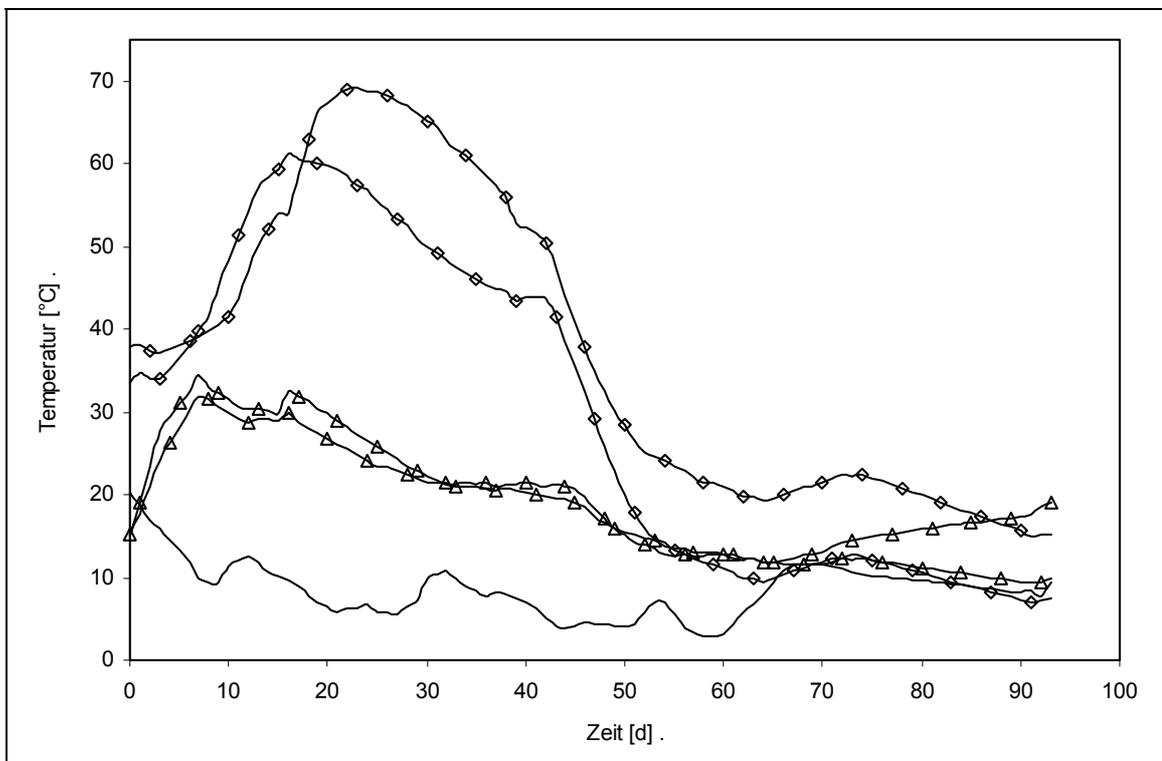


Abb. 111: Temperaturverlauf während der large scale-Kompostierung von belastetem Altholz, an jeweils zwei Punkten gemessen ( $\diamond$  Kompostzugabe,  $\triangle$  Güllezugabe, keine Markierung: Umgebungstemperatur)

Der Temperaturverlauf bei beiden Mieten (Abb. 111) folgte prinzipiell dem bekannten Muster der verschiedenen Kompostierungsphasen. Es ist aber auch der Einfluss des Be-

lüftungs- und Befeuchtungsregimes auf den Kompostierungsverlauf zu erkennen. Zunächst wurden die Mieten nicht belüftet. Der Sauerstoffgehalt der Luft im Inneren der Mieten sank innerhalb der ersten Woche auf 4 bis 22 % Luftsättigung. Ab dem 7. Tag wurden die Mieten zwei Stunden täglich belüftet. In der Miete mit Kompostzusatz wurde nach 23 Tagen eine Maximaltemperatur von 69,1 °C erreicht. Bei der Miete mit dem Zusatz von Gülle hörte der Anstieg der Temperatur bereits am 7. Tag auf. Vermutlich waren zu diesem Zeitpunkt die leicht verwertbaren organischen Verbindungen bereits abgebaut und der Wärmeausstrag mit der Belüftung war größer als die Wärmeproduktion durch die Mikroorganismen in der Rotte. In dieser Miete wurde nur eine Maximaltemperatur von 34,4 °C erreicht und sie begann langsam abzukühlen. Die Ursache des Abbruchs des Temperaturanstieges in der Miete mit Kompostzusatz liegt wahrscheinlich in der Inhibierung der Mikroorganismen durch die hohen Temperaturen. Auch diese Miete kühlte danach langsam ab. Die Abkühlung beider Mieten wurde durch das betriebsbedingte permanente Einschalten der Belüftung ab dem 39. Tag noch verstärkt. Am 66. Tag wurden beide Mieten etwas befeuchtet, wodurch die mikrobielle Aktivität, zu erkennen am erneuten Anstieg der Mietentemperatur, angeregt wurde.

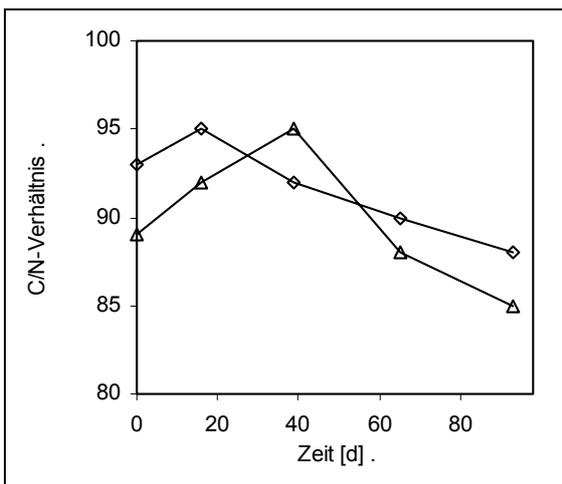


Abb. 112: C/N-Verhältnis im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen (◇ Kompostzugabe, △ Güllezugabe)

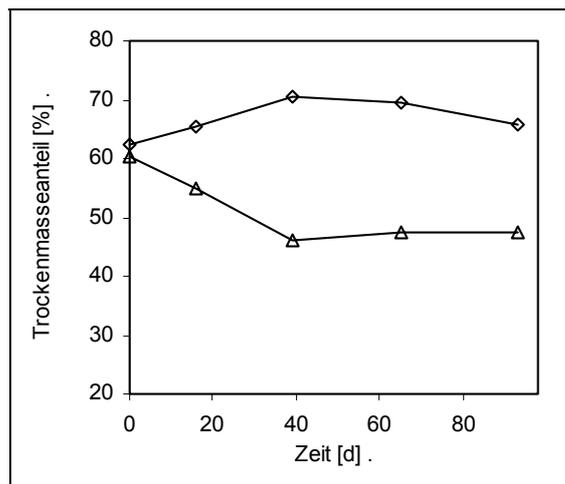


Abb. 113; Trockenmasseanteil im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen (◇ Kompostzugabe, △ Güllezugabe)

Das C/N-Verhältnis (Abb. 112) in der Miete mit Güllezugabe nahm zunächst durch die Abgabe von Ammoniak etwas zu und wurde bei beiden Mieten durch den Abbau organischer Substanz wieder etwas geringer. Auch die anderen erfassten Rotteparameter (Abb. 113 bis Abb. 116) lagen in den aus den Arbeiten im Labor- und Technikumsmaßstab bekannten Bereichen.

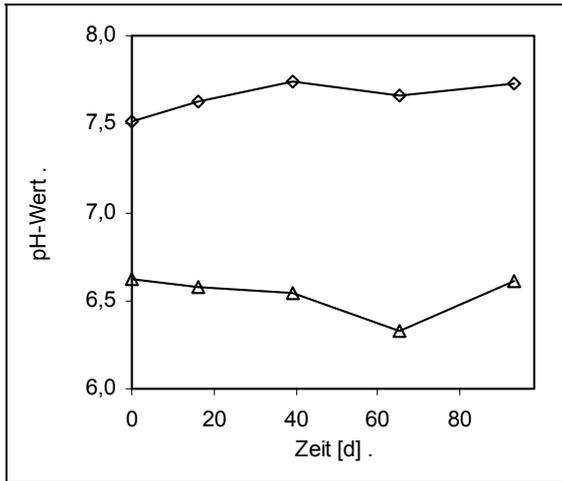


Abb. 114: pH-Wert im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen ( $\diamond$  Kompostzugabe,  $\triangle$  Güllezugabe)

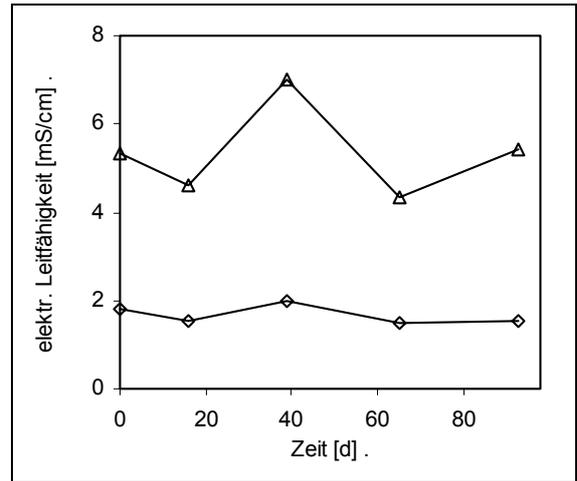


Abb. 115: elektrische Leitfähigkeit im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen ( $\diamond$  Kompostzugabe,  $\triangle$  Güllezugabe)

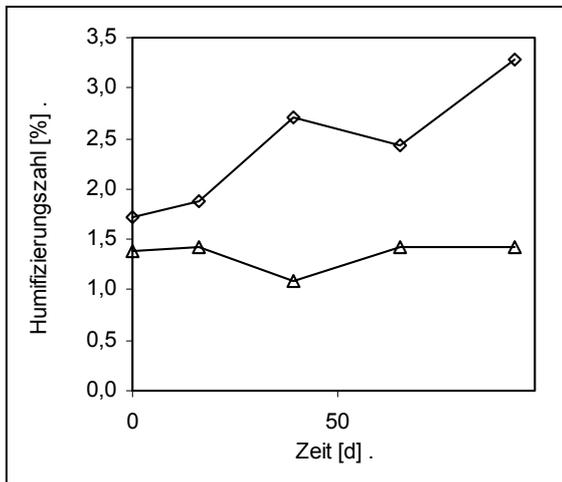


Abb. 116: Humifizierungszahl im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen ( $\diamond$  Kompostzugabe,  $\triangle$  Güllezugabe)

Die Messwerte der PAK-Konzentration im Holz, wie auch die Messwerte der anderen bestimmten Rotteparameter, sind bedingt durch die starke Heterogenität des Ausgangsmaterials in den Mieten, starken Schwankungen unterworfen. Durch den zu erkennenden Trend ist jedoch ein Vergleich der beiden Verfahrensvarianten durchaus möglich. Der Schadstoffabbau verlief in der Verfahrensvariante mit der Zugabe von Kompost schneller.

## **5 Diskussion**

### **5.1 Betrachtungen zur Wahl der Versuchsmethodik**

Bei Kompostierungsversuchen soll eine möglichst genaue Abbildung der Praxis im Experiment erreicht werden und eine umfassende analytische Verfolgung des Schadstoffabbaus und des Rotteverlaufs möglich sein. Diese beiden Maximalforderungen stehen sich teilweise konträr gegenüber. So lässt sich in einer realen Kompostmiete der Sauerstoffverbrauch nur mit großem Aufwand bilanzieren und Untersuchungen mit einer großen Variationsbreite bestimmter Milieubedingungen gestalten sich sehr aufwendig. Andererseits haben Versuche unter praxisnahen Bedingungen ihre Berechtigung zur Validierung der Ergebnisse von Laboruntersuchungen und sind ein wichtiger Teil der Übertragung von Verfahren in die Anwendung. Die Vorteile von Untersuchungen im kleinen Maßstab sind vor allem die einfache Kontrolle der Umgebungsbedingungen und die einfache Messung verschiedener Parameter.

Entsprechend dem jeweiligen Versuchsziel ist somit die Größe und der Aufbau der Versuchsanlagen auszuwählen. Dabei ist zu beachten, dass im allgemeinen mit der Versuchsgröße auch die Schwankungsbreite bei der Bestimmung von Schadstoffabbau und von chemisch-physikalischen Rotteverlaufparametern zunimmt.

Das vom Aufbau her kleinste Verfahren zur Untersuchung der Wechselwirkung von schadstoffbelastetem Holz und Mikroorganismen ist die in der EURO-Norm EN 113 beschriebene Methode zur Untersuchung der Wirksamkeit von Holzschutzmitteln. Bei dieser Methode, welche auch von WAGENFÜHR (1988), KÖRNER (1991), STEPHAN (1994) und KÖRNER (1994) angewendet wurde, werden kleine Quader aus Holz in mit Nähragar ausgegossene Kolleschalen gegeben, in denen die verschiedenen Mikroorganismen kultiviert werden. Eine Beurteilung des mikrobiellen Abbaus der Holzsubstanz erfolgt üblicherweise durch die Bestimmung des Masseverlustes der Holzquader. Bei diesem Verfahren ist die Einhaltung einer bestimmten Umgebungstemperatur sehr gut möglich und es kann gut unter sterilen Bedingungen mit einer Reinkultur gearbeitet werden. Eine Bilanzierung von O<sub>2</sub>-Verbrauch bzw. CO<sub>2</sub>-Bildung ist jedoch nicht möglich.

Eine große Verbreitung bei Untersuchungen zur Kompostierung, wie auch bei Forschungen zur Mikrobiologie des Bodens und zum mikrobiellen Schadstoffabbau im Boden, besitzen belüftete Labor- und Technikumsreaktoren. In der Literatur werden Systeme verschiedener Größe beschrieben (Tab. 19).

Der größte Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurde in belüfteten Reaktoren unterschiedlicher Größe durchgeführt. Der Einsatz der in Abschnitt 3.7.2 beschriebenen Glasgefäße in Verbindung mit der modifizierten Anlage SIR - SBA ermöglichte die

Untersuchung des PAK-Abbaus und des Rotteverlaufes bei konstanter Temperatur, der Variation von Stickstoffgehalt, pH-Wert und dem Zusatz von Kosubstrat. Durch die Messung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Abluft und des Volumenstromes der Belüftung war die Berechnung der die Beurteilung der mikrobiellen Aktivität ermöglichenden spezifischen CO<sub>2</sub>-Bildungsrate möglich. Dieser Versuchsaufbau gestattete die Abbauuntersuchungen bei konstanten Temperaturen, wodurch allerdings mögliche Effekte unterdrückt wurden, die auf der sich aus dem natürlichen Temperaturverlauf ergebenden Sukzession der Mikroorganismen in realen Rotten beruhen.

In den Versuchen, welche in den in den Abschnitten 3.7.1 und 3.7.3 beschriebenen Versuchsanlagen durchgeführt wurden, wurde keine bestimmte Rottetemperatur vorgegeben. Die Temperatur im Rottesubstrat stieg, wie im natürlichem System, infolge der mikrobiellen Tätigkeit an und verringerte sich, wenn die Wärmeabgabe durch die Belüftung bzw. über die Oberfläche größer war als die Wärmeproduktion durch die Mikroorganismen. Dabei hatten jedoch die im Abschnitt 3.7.1 beschriebenen DEWAR-Gefäße den Nachteil, dass das Verhältnis zwischen Wärmeabgabe über die Oberfläche und Wärmeabgabe durch die Belüftung größer war als in natürlichen Systemen. Die daraus resultierende Diskrepanz zur realen Rotte konnte bei dem Versuchsreaktor mit der Möglichkeit zur Steuerung der Umgebungstemperatur (Abschnitt 3.7.3) umgangen werden. Durch die in Abhängigkeit der Temperatur des Rottesubstrates eingestellte Temperatur des Wassers im Doppelmantel des Reaktors war die Steuerung der Wärmeabgabe der Rotte über die Oberfläche möglich, so dass sich dieses Versuchssystem als Ausschnitt aus dem Kern einer Kompostmiete interpretieren lässt.

Tab. 19: Beispiele verschiedener belüfteter Reaktoren

Quelle	Größe	Untersuchungsgegenstand
HOGAN et al. (1989)	15 l	Kompostierung von Biomüll
KÖRNER (1991)	4 l	mikrobielle Holzmodifikation durch Braunfäulepilze
ZEDDEL (1993)	0,7 l	Abbau von PAK und PCB durch Weißfäulepilze
ESCHENBACH (1995)	1 l	PAK-Abbau im Boden
JÄGER (1997)	4...10 l	Kompostierung von Biomüll
ULBRICHT, vorliegende Arbeit	0,75 l	Einfluss von Milieufaktoren auf den Schadstoffabbau und Rotteverlauf
ULBRICHT, vorliegende Arbeit	14 l	Einfluss der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess
ULBRICHT, vorliegende Arbeit	23,5 l	Beeinflussung des PAK-Abbaus durch Perkolation mit Prozessflüssigkeit und Variation der Belüftung
ULBRICHT, vorliegende Arbeit	0,03 l	Matrixeinfluss der Holzbestandteile auf den Schadstoffabbau

Durch die Messung des Sauerstoff- und Kohlendioxidgehaltes in der Zu- und Abluft ist die Berechnung der O<sub>2</sub>-Verbrauchsrate bzw. der CO<sub>2</sub>-Bildungsrate möglich. Von vielen Autoren wird nur die O<sub>2</sub>- bzw. CO<sub>2</sub>-Konzentration im Inneren der Rotte angegeben. Aus diesem Wert lässt sich auf eine mögliche Beeinträchtigung der mikrobiellen Aktivität durch eventuelle Sauerstofflimitation schließen (vergl. Abb. 13, Seite 32), ein Aussage zur mikrobiellen Aktivität lässt dieser Wert aber ohne Kenntnis des Belüftungsregimes jedoch nicht zu.

Die Versuche zur Untersuchung des Matrixeinflusses der Holzbestandteile auf den Schadstoffabbau konnten, da nur sehr wenig isoliertes, möglichst natives, Lignin zur Verfügung stand, nur im sehr kleinem Maßstab durchgeführt werden. Aus diesem Grund war auch bei diesen Untersuchungen nur die Erfassung der Kinetik des Schadstoffabbaus und am Ende des Versuches die Bestimmung der Aktivität ligninolytischer Enzyme möglich.

Im gemeinsam mit der Fa. BAUER & MOURIK UMWELTTECHNIK (Deutschland) durchgeführtem *large scale*-Versuch zur Kompostierung von PAK-belastetem Altholz hatten die Kompostmieten die Abmessungen 4 m Breite · 6 m Länge · 2 m Höhe. Aus der gewerblichen Kompostierung von Grünschnitt- und Bioabfällen sind größere Mieten, besonders in der Länge üblich. Die oben genannte Größe lässt aber durchaus praxisnahe Untersuchungen zu und reiht sich in aus der Literatur bekannte Versuchsgrößen ein (Tab. 20).

Tab. 20: Beispiele zur Versuchsgröße verschiedener Kompostierungsversuche mit Kompostmieten

Quelle	Größe <sup>1</sup>	Untersuchungsgegenstand
BECKMANN (1990)	3,8 · 12 · 1,8 12 · 20 · 1,8 (1,2...1,8) · 10 · (1...1,2)	Sukzession der Bodenfauna und ihre Beziehung zu Rotteparametern bei verschiedenen Kompostierungsverfahren
MICHEL et al. (1996)	4 · (12...15) · (1,2...1,5) Radius (3,5...4,3) · 3	Einfluss der Umsetzhäufigkeit, des Laub/Gras-Verhältnisses und der Mietenform
FERNANDES und SARTAJ (1997)	(2,9...0,5) · (3,4...1) · 1,2	Einfluss der Belüftung auf die Rottegeschwindigkeit
ULBRICHT, vorliegende Arbeit	4 · 6 · 2	Vergleich der Kompostierung von PAK-beladenem Altholz mit der Kompostierung von Grünschnitt- und Bioabfall

1) Breite · Länge · Höhe (in Meter)

Während bei den Versuchen im Labor- und Technikumsmaßstab zur Probenahme die Versuchsgefäße vollständig entleert wurden und nach dem gründlichen Durchmischen des Rottesubstrates eine repräsentative Probe gewonnen werden konnte, vergrößern sich mit zunehmender Versuchsgröße auch die aus der Inhomogenität des Rottesubstrates resultierenden Schwankungen in der Messung verschiedener Rotteparameter bzw. des Schadstoffgehaltes. Weiterhin gestaltet sich die Probenahme an einer Kompostmiete schwieriger als die Probenahme aus Boden, da etablierte Probenahmewerkzeuge, wie z. B. Probebohrer, sich nicht für die Probenahme aus einer aus geschreddertem Holz bestehenden Miete eignen. BECKMANN (1990) löste das Problem der Probenahme dadurch, indem er zu Versuchsbeginn mit Rottesubstrat gefüllte Netzbeutel in das Zentrum der Miete einbrachte, die dann zu den Probenahmeterminen aus der Miete gezogen wurden. Bei dem durchgeführten Praxisversuch erfolgte die Probenahme dadurch, dass an verschiedenen Stellen der Miete Löcher gegraben wurden und aus diesen Löchern Material entnommen wurde. Dieses Material wurde gründlich durchmischt und ein Teil davon wurde für die weiteren Analysen genutzt.

Zur Extraktion der PAK aus dem Holz wurden verschiedene Methoden angewendet. Sie erfolgte mit einer modifizierten Soxhlet-Apparatur, mit bzw. ohne anschließenden alkalischen Aufschluss, und mit beschleunigter Lösungsmittlextraktion (ASE).

In den Untersuchungen von LÖSER et al. (1999) wurde gezeigt, dass bei artifiziell kontaminiertem Holz durch Soxhlet-Extraktion eine Wiederfindung der PAK von über 98 % erreicht wird. Dieses Ergebnis wurde bei einigen ausgewählten Proben bestätigt, so dass bei den Versuchen zur Optimierung der Milieubedingungen für den PAK-Abbau und bei den Untersuchungen zum PAK-Abbau mit isolierten Holzbestandteilen auf einen alkalischen Aufschluss der mit Lösungsmittel extrahierten Proben verzichtet wurde.

Bei den Untersuchungen zum Einfluss der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess wurde real mit PAK kontaminiertes Altholz eingesetzt. Dieses wurde nach der Extraktion mit Lösungsmittel einem alkalischen Aufschluss unterzogen. Der Anteil der im alkalischen Aufschluss gefundenen EPA-PAK betrug zu Versuchsbeginn 25,4 %. Bei einem Abbau der EPA-PAK in 97 Tagen von 81,4...88,7 % verschob sich der Anteil der im alkalischen Aufschluss gefundenen EPA-PAK von 25,4 % auf 66,3...72,8 %. In verschiedenen Arbeiten zur Untersuchung des PAK-Abbaus im Boden wurde gezeigt, dass die PAK teilweise an die Huminstoffmatrix im Boden gebunden bzw. sorbiert werden. Als Bindungsmechanismen werden dabei die Wirkung von van der Waals Kräften, Wasserstoffbrückenbindungen, Ionenbeziehungen, kovalente Bindungen bzw. die Bildung von Ladungsübertragungskomplexen angesehen [HAIDER et al., 1992; SCHEUNERT et al., 1992; MAHRO und KÄSTNER, 1993]. Eine andere Form der Bindung von Xenobiotika an die Huminstoffmatrix besteht darin, dass sie von den Makromolekülen der Huminstoffmatrix umschlossen werden, ohne eine chemische Bindung mit ihnen einzugehen [HAIDER et al., 1992; SCHEUNERT et al., 1992]. Dafür spricht, dass bei Proben, welche bei hoher Temperatur und hohem Druck mit beschleunigter Lösungsmittelextraktion (ASE) extrahiert wurden, keine signifikanten PAK-Mengen durch einen alkalischen Aufschluss extrahiert werden konnten. Es kann also in diesen Fällen davon ausgegangen werden, dass durch die bei der ASE herrschenden Bedingungen Strukturen, welche PAK-Moleküle in einer Art Molekularsieb oder Kammer einschlossen, soweit aufgeweitet wurden, dass die PAK mit dem organischen Lösungsmittel extrahiert werden konnten.

## **5.2 Optimale Milieubedingungen für den Schadstoffabbau und Bewertung der erfassten Rotteparameter zur Beurteilung und Kontrolle des Rotteverlaufs**

Zur Bestimmung optimaler Bedingungen für den Schadstoffabbau von PAK-belastetem Altholz durch Kompostierung wurde der Einfluss der Milieufaktoren Sauerstoffversorgung, Temperatur, C/N-Verhältnis, pH-Wert und Kosubstrat untersucht. Die Bewertung der durchgeführten Rotteversuche erfolgte durch die Parameter PAK-Konzentration, Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxidbildung, C/N-Verhältnis, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, Humifizierungszahl und Aktivität der ligninolytischen Enzyme.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffkonzentration in der Rotte auf den Schadstoffabbau und Rotteverlauf wurde untersucht, inwieweit der von BECKMANN (1992) bei der Kompostierung von Grünschnitt- und Bioabfall gezeigte schnellere Anstieg der Humifizierungszahl durch reduzierte Sauerstoffversorgung bei der Altholzkompostierung auftritt, und ob in diesem Fall durch die Einbindung der PAK in die gebildeten Huminstoffe eine Reduzierung der mit Lösungsmittel extrahierbaren Schadstoffe erreicht werden kann.

Bei einer anaeroben Phase zu Rottebeginn wurde ein Anstieg der Humifizierungszahl festgestellt. Nach dem Beginn der Belüftung sank die Humifizierungszahl zunächst wieder und erreichte bei ihrem neuerlichen Anstieg nicht die Werte wie bei dem permanent belüfteten Kontrollversuch. Eine positive Wirkung auf die Reduzierung der mit Lösungsmittel extrahierbaren PAK-Konzentration wurde durch anaerobe Verhältnisse zu Rottebeginn nicht erreicht. Die Kinetik des Schadstoffabbaus zeigt bei den Rotten mit anaerober Phase zu Versuchsbeginn und beim permanent belüfteten Kontrollversuch einen hyperbolischen Verlauf. Bereits nach 15 Tagen war in den Versuchsansätzen mit anaerober Phase zu Beginn nur noch 39...56 % der Anfangskonzentration von 5104 mg/kg EPA-PAK nachweisbar, im permanent belüfteten Kontrollansatz waren es nur 32 %. Dieser Verlauf der Abbaukinetik wurde auch in der Mehrzahl der anderen Versuche beobachtet und zeigt Parallelen zum Verlauf des mikrobiellen Schadstoffabbaus bei der Sanierung von mit PAK und Mineralölkohlenwasserstoffen belasteten Böden. Ähnlich wie dort wird auch bei der Kompostierung von belastetem Holz der Abbau der Schadstoffe durch deren Bioverfügbarkeit limitiert. Es erfolgt zu Rottebeginn der relativ schnelle Abbau der oberflächennahen PAK, während zum Abbau tiefer in die Holzmatrix eingedrungener PAK ein teilweiser Abbau des Holzes notwendig scheint.

Die spezifische Kohlendioxidbildungsrate bei den im Labormaßstab durchgeführten Versuchen zur Optimierung der Milieufaktoren für den PAK-Abbau betrug im Normalfall 0,1...1 g/kg/h. Nach HARPER et al.(1992) kann bei der Kompostierung bis zu einer Sauerstoffkonzentration über 10 % vom stöchiometrischen Verhältnis von CO<sub>2</sub>-Produktion und O<sub>2</sub>-Verbrauch von 1:1 ausgegangen werden, so dass eine Sauerstoffverbrauchsrate von 0,073...0,73 g/kg/h angenommen werden kann. Bei einem Belüftungsvolumenstrom von 200...400 ml/min und einer Kohlenstoffmasse von 14,55 g je Versuch betrug somit die CO<sub>2</sub>-Konzentration in den Versuchsgefäßen 0,8...0,06 %, womit die von verschiedenen Autoren genannten minimalen O<sub>2</sub>-Konzentrationen (5...10 %, vergl. Abschnitt 2.5.1), bei denen die Hemmung der mikrobiellen Aktivität einsetzt, nicht erreicht wurde.

Die Steuerung des Rotteprozesses durch Variation der Belüftung wird von verschiedenen Autoren beschrieben [HARPER et al., 1992; FINSTEIN et al, 1986] und die Möglichkeit zur Beeinflussung der Temperatur der Rotte durch Belüftungssteuerung wurde auch in einem Versuch für bei der Altholzkompostierung erfolgreich gezeigt.

In der Kompostverordnung ist für die Kompostierung von Bioabfall festgelegt, dass mindestens eine Temperatur von 55 °C erreicht, und diese für drei Tage gehalten werden muss. Dadurch soll die Hygienisierung des Kompostes, das Abtöten pathogener Keime und von Unkrautsamen im Substrat erreicht werden. Bei dem PAK-Abbau in belastetem Altholz durch Kompostierung ist dies nicht erforderlich, so dass die Temperatur nur unter dem Aspekt des zügigen Schadstoffabbaus betrachtet werden muss.

Die optimale Temperatur für den PAK-Abbau bei der Altholzkompostierung liegt im Bereich von 30 °C. Damit ist sie deutlich niedriger als der teilweise von verschiedenen Autoren für die Bioabfallkompostierung als optimal angesehene Bereich von 45...60 °C und liegt im Bereich der optimalen Temperatur für den PAK-Abbau im Boden und der optimalen Temperatur des Wachstums verschiedener Weißfäulepilze bei der Hackschnitzelfermentation (vergl. Abschnitt 2.5.1).

Bei den Untersuchungen zum Einfluss des C/N-Verhältnisses auf den Schadstoffabbau und Rotteverlauf wurde gezeigt, dass ein C/N-Verhältnis von 120...200 ausreicht. Bei einem für die Kompostierung von holzigem Bioabfall empfohlenem C/N-Verhältnis von 35...40 [KROGMANN, 1994] erfolgte kein besserer PAK-Abbau, hierbei wurde aber die Beobachtung von WITTER (1988) bestätigt, dass Stickstoff welcher nicht gebunden werden kann als Ammoniak abgegeben wird. Limitierend für die mikrobielle Aktivität ist nicht die Versorgung mit Stickstoff oder anderen Nährstoffen, sondern der Mangel an verwertbaren Kohlenstoff. Da, abgesehen vom Rottebeginn, die Bioverfügbarkeit der PAK durch den teilweisen Abbau der Holzmatrix ermöglicht werden muss, lässt sich durch stark erhöhte Stickstoffzufuhr der PAK-Abbau nicht steigern.

Der einleitende Schritt der Verwertung von Holz und holzigem Pflanzenmaterial ist bei *Basidiomyceten* die Depolymerisation des makromolekularen Lignins durch extrazelluläre ligninolytische Enzyme. Die Synthese dieser Enzyme erfordert eine zusätzliche Kohlenstoffquelle. Dies sind im natürlichen System die Cellulose des Holzes und andere leichter verwertbare Holzbestandteile. ELISASASHVILI et al. (1998) zeigen bei der Festbettfermentation von Weinrebenschnitt mit *Cerrena unicolor* eine Erhöhung der Aktivität von Laccase (EC 1.10.3.2), manganabhängiger Peroxidase (EC 1.11.1.7), Xylanase (EC 3.2.1.8), Carboxymethylcellulase (EC 3.2.1.4) und  $\beta$ -Glucosidase (EC 3.2.1.2) durch die Zugabe von Glucose. Bei einem Glucosezusatz von 5 % wurde der Ligninabbau deutlich erhöht, während ein Glucosezusatz von 15 % den Ligninabbau gegenüber der Kontrolle hemmte.

In den eigenen Untersuchungen wurde bei einem Glucosezusatz von 1...5 % keine Beeinflussung des PAK-Abbaus festgestellt. Durch aus der Glucose gebildete organische Säure wurde der pH-Wert im Substrat leicht gesenkt.

Von verschiedenen Autoren (vergl. Abschnitt 2.5.1) wird ein Zusammenhang der Aktivierung des ligninolytischen Enzymsystems der Weißfäulepilze und der Stickstoffkonzentration beschrieben. Da diese Aussagen uneinheitlich sind wurde ein Versuch mit Zugabe von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlicher Stickstoffkonzentration durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass durch die Zugabe von Glucose als Kosubstrat, bei ausreichender Versorgung mit Stickstoff, die Laccaseaktivität nach anfänglicher Verzögerung deutlich erhöht wurde. Dies wirkte sich jedoch nicht positiv auf den PAK-Abbau aus, vielmehr war er im Kontrollansatz ohne Glucosezugabe am größten. Die Aktivität von manganabhängiger Peroxidase und Ligninperoxidase wurde in keinem Versuchsansatz festgestellt. Bei den Versuchsansätzen mit Glucosezugabe, ohne zusätzlichen Stickstoff, war keine Laccaseaktivität und kein signifikanter PAK-Abbau nachweisbar.

Der Zusatz von Melasse als Kosubstrat führte zum starken Anstieg des pH-Wertes. Die Ursache dafür ist der amphotere Charakter der in der Melasse enthaltenen Betaine (Verbindungen mit der Atomgruppierung  $R_3N^+-CH_2-COO^-$ ). Bedingt durch die Zuckerherstellung enthält die Melasse einen hohen Anteil Calcium. Während des Abbaus des organischen Kohlenstoffs wird Calciumhydroxid gebildet, wodurch auch der pH-Wert im Rottesubstrat angehoben wird. Die Folge des starken pH-Wert Anstieges war die deutliche Hemmung des PAK-Abbaus.

Die bei den Versuchen mit Melasse beobachtete Hemmung des PAK-Abbaus im alkalischen Milieu wurde bei der Untersuchung der Abhängigkeit des PAK-Abbaus vom pH-Wert bestätigt. Auch im sauren Bereich erfolgte eine Hemmung des PAK-Abbaus. Die pH-Werte der einzelnen Versuchsansätze, die zu Beginn im Bereich von 4...8 eingestellt wurden, näherten sich im Versuchsverlauf dem Neutralpunkt, bei dem auch der beste PAK-Abbau beobachtet wurde. Bei diesem pH-Wert war auch die Laccaseaktivität am höchsten (Abb. 117). Das in der Literatur angegebene pH-Optimum von Laccase erstreckt sich über den weiten Bereich von 3,0...7,5 (BOLLAG und LEONOWICZ, 1984; LEONOWICZ et al., 1984; COLL et al, 1993; BANERJEE und VOHRA, 1991). Der neutrale Bereich fördert den PAK-Abbau durch verschiedene Bakterien. So zeigen z. B. KÄSTNER et al. (1998) eine wesentliche Beschleunigung des Abbaus von Anthracen im Boden durch *Sphingomonas paucimobilis* durch Anhebung des pH-Wertes von 5,2 auf 7,0.

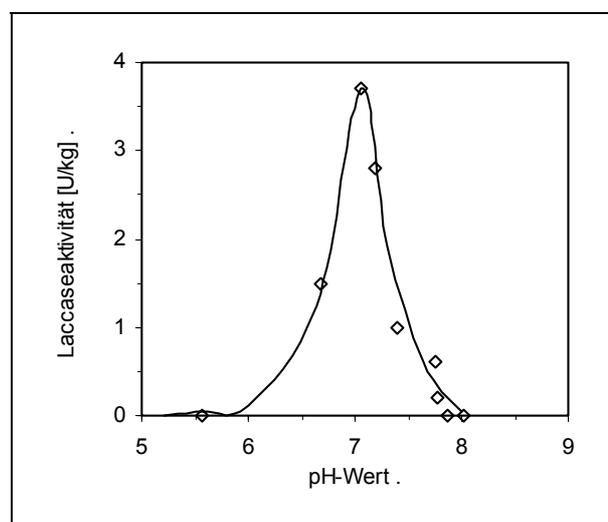


Abb. 117: Zusammenhang zwischen pH-Wert und Laccaseaktivität im Rottesubstrat

Die optimalen Milieubedingungen für den PAK-Abbau bei der Kompostierung von belastetem Altholz lassen sich also wie folgt zusammenfassen: Temperatur im Bereich von 30 °C, C/N-Verhältnis 120...200, pH-Wert um 7, Vermeidung anaerober Verhältnisse in der Rotte. Der Zusatz eines leicht verwertbaren Kosubstrates fördert den PAK-Abbau nicht.

Für die Abbauraten der drei Modellverbindungen zeigt sich der Einfluss der Molekülgröße und der Wasserlöslichkeit. Von den beiden Dreiring-PAK wurde das Phenanthren (Wasserlöslichkeit 1,1 mg/l)<sup>1</sup> besser abgebaut als das Anthracen (Wasserlöslichkeit 0,08 mg/l)<sup>1</sup>. Das vierringige Pyren (Wasserlöslichkeit 0,13 mg/l)<sup>1</sup> wurde am schlechtesten abgebaut. Der Einfluss der Molekülgröße auf die Abbaubarkeit der PAK wurde auch bei den Untersuchungen mit real kontaminiertem Altholz beobachtet. In 30 Tagen konnte unter optimierten Milieubedingungen die Belastung des Holzes mit 2- und 3-Ring PAK von 101,5 mg/kg auf 5,3 mg/kg (94,8 %) und die Belastung mit 4-Ring PAK von 86,9 mg/kg auf 5,6 mg/kg (82,2 %) gesenkt werden. Für den Abbau der 5- und 6-Ring PAK lässt sich in diesem Beispiel keine eindeutige Aussage treffen da die, durch die Inhomogenität des Ausgangsmaterial bedingten, Schwankungen in der PAK-Konzentration die Größenordnung des etwaigen Abbaus erreichten. Im Versuch zur Kompostierung von real kontaminierten Altholz unter *large scale*-Bedingungen wurde in 93 Tagen 95,2 % der EPA-PAK abgebaut. Dabei wurden im Holz keine 5- und 6-Ring PAK gefunden. Unter Technikumsbedingungen konnte innerhalb von 27 Tagen in real kontaminiertem Altholz die Belastung mit EPA-PAK von 6608 mg/kg auf 1468 mg/kg gesenkt werden, der Anteil der 5- und 6-Ring PAK betrug dabei 81,1 bzw. 55,8 mg/kg.

Im untemperierten System ist der Temperaturverlauf ähnlich wie bei der Kompostierung von Bio- und Grünschnittabfall. In großen Mieten werden dabei sogar Temperaturen von über 80 °C erreicht, so dass die Gefahr der Selbstentzündung besteht und geeignete Brandschutzmassnahmen nötig sind [RIGGLE, 1996]. Die hohe Temperatur und die damit verbundene Trocknung führen im weiteren zur Inhibierung der mikrobiellen Aktivität, wodurch die weitere Erwärmung der Rotte gestoppt wird. Nach dem Abkühlen der Rotte und eventueller Befeuchtung kann es durch das Auskeimen von Sporen und die Wiederbesiedlung mit Mikroorganismen zu erneuten Temperaturanstiegen kommen. Durch den Mangel an leicht verwertbaren Substrat werden jedoch nicht mehr Temperaturen wie zum Rottebeginn erreicht. Bei kleinen Versuchsanlagen ist der konvektive Wärmeverlust über die Oberfläche so groß, dass die erreichten Maximaltemperaturen wesentlich kleiner sind.

Zwischen CO<sub>2</sub>-Produktion und PAK-Abbau besteht ein deutlicher Zusammenhang. Unter den Bedingungen, bei denen das meiste CO<sub>2</sub> produziert wurde, erfolgte auch der beste Schadstoffabbau. Dies zeigt den Zusammenhang zwischen Schadstoffabbau und allgemeiner mikrobieller Aktivität. Charakteristisch war bei den Versuchen im Labormaßstab

---

<sup>1</sup> YALKOWSKI und DANNENFELSER (1990)

mit Harnstoff als Stickstoffquelle die hohe CO<sub>2</sub>-Produktion zu Versuchsbeginn. Die Ursache ist die mikrobielle Verwertung des im Harnstoff enthaltenen Kohlenstoffs und von leicht verwertbaren Holzbestandteilen. Nach dem Absinken der CO<sub>2</sub>-Bildungsrate kam es in der Regel nach 10...20 Tagen zum erneuten Anstieg der CO<sub>2</sub>-Produktion.

Der entscheidende Parameter zur Bestimmung des Sanierungserfolges ist der Schadstoffabbau. Da die Bestimmung der Schadstoffkonzentration eine aufwendige Extraktion des Holzes und Analyse der Extrakte erfordert, ist von großem Interesse, welche leicht bestimmbaren Parameter sich zur Beurteilung des Rotteverlaufes eignen.

Der Anstieg der Temperatur zum Rottebeginn liefert die Information über die einsetzende mikrobielle Aktivität. Bleibt er aus, ist möglicherweise das Substrat nicht in geeigneter Weise für die Kompostierung vorbereitet worden, indem z.B. die falsche Feuchte eingestellt wurde, die Holzschnittel die falsche Größe aufweisen oder nicht genügend Stickstoff zugegeben wurde. Durch Messung der Temperatur kann bestimmt werden, zu welchem Zeitpunkt durch Umsetzen oder andere Belüftungsmaßnahmen eine hohe Mieten-temperatur abgesenkt werden soll. Durch die Messung der O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Rotte ist durch das Fehlen einer Angabe zum Gasaustausch keine direkte Aussage zur mikrobiellen Aktivität möglich. Sie ist jedoch wichtig, um CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Rotte zu vermeiden, welche die mikrobielle Aktivität hemmen.

Die auch unter feldmäßigen Bedingungen einfach zu bestimmenden Parameter Humifizierungszahl und Laccaseaktivität eignen sich gut zur Kontrolle des Rotteprozesses. Durch den gezeigten Zusammenhang zwischen Laccaseaktivität und PAK-Abbau bei der Kompostierung von belastetem Altholz können durch häufige Bestimmung der Laccaseaktivität auftretende Störungen im Rotteprozess erkannt werden. Die Humifizierungszahl zeigt gut die durch die mikrobielle Aktivität hervorgerufene Veränderung der Holzmatrix. Da ihr Anfangswert sehr vom allgemeinem Zustand der Holzschnittel abhängt, der z. B. durch die Lagerung im Freien oder den Gehalt an Erde oder anderen Beimengungen beeinflusst wird, ist die Änderung der Humifizierungszahl aussagekräftiger als ihr absoluter Wert.

### **5.3 Möglichkeiten zur Steuerung des Rotteprozesses**

Zur Verkürzung der für den PAK-Abbau durch Kompostierung benötigten Zeit und damit zur Reduzierung der Prozesskosten sind optimale Milieubedingungen für den Rotteprozess notwendig.

Ein wichtiger Schritt ist dabei die Vorbereitung des Holzes für die Rotte. Das Holz sollte zu Stücken von 5...10 mm Ø · 20...50 mm Länge geschreddert werden. Anschließend wird ein Wassergehalt von 50...60 % und mit Harnstoff ein C/N-Verhältnis von 120...200 eingestellt. Als Inoculum kann ein Anteil gerottetes Holz aus einer vorhergehenden Kompostierung (5...10 %) oder PAK-belasteter Boden (2...5 %) dienen.

Während der Kompostierung sollte durch Beregnung das Absinken des Wassergehaltes auf unter 50 % verhindert werden.

Als Möglichkeit zur Beeinflussung der Temperatur wurde die Perkolation mit Prozessflüssigkeit und die Variation der Belüftung untersucht. Durch die Perkolation mit Prozesswasser konnte die Temperatur in der Rotte gesenkt werden, jedoch führte die Perkolation auch zum stagnieren des PAK-Abbaus. Die Variation des Volumenstromes der Belüftung wirkte sich direkt auf die Temperatur der Rotte aus und scheint ein brauchbares Instrument zur Rottesteuerung zu sein. Es ist jedoch noch zu prüfen, welche Belüftungsmaßnahmen (aktive Belüftung, Umsetzen) ökonomisch am günstigsten sind. Als weiteres Konzept bietet sich auch die natürliche Belüftung der Miete in Verbindung mit einer auf die optimale Wärmeabgabe abgestimmte Größe und Gestaltung der Rotte an. Wie die Untersuchungen von MICHEL et al. (1996) zeigen, bietet die Optimierung des Umsetzregimes weitere Möglichkeiten zur Senkung der Prozesskosten.

#### **5.4 PAK-Abbau durch isolierte Laccase und Einfluss der Holzbestandteile auf den PAK-Abbau**

Die von verschiedenen Autoren [z. B. MAJCHERCZYK et al., 1998; COLLINS et al., 1996] beschriebene in-vitro Oxidation von PAK durch isolierte Laccase wurde nachvollzogen und bildete den Ausgangspunkt für die Untersuchung der Möglichkeit des Einsatzes isolierter Laccase zur Dekontamination von PAK-belastetem Altholz. Der technische Einsatz von Laccase zur Bleiche von Zellstoff ist Gegenstand von Forschungen in der Papierindustrie [CALL und MÜCKE, 1997].

Die in-vitro Oxidation von Anthracen zu Anthrachinon durch die Laccase SP 850 war abhängig von geeigneten Mediatoren. Bei Anwesenheit des Mediators 1-Hydroxybenzotriazol (HBT) wurde in 72 Stunden das mit einer Konzentration von 20 mg/l vorliegende Anthracen (Zugabe von TWEEN 80<sup>®</sup> als Lösungsvermittler) vollständig zu Anthrachinon umgesetzt, bei dem Mediator 2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenthiaolin-6-sulfonsäure) (ABTS) betrug der Umsatz zu diesem Zeitpunkt ca. 10 %.

Laccase katalysiert die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser, wobei gleichzeitig ein aromatisches Substrat reduziert wird [COLLINS et al., 1996]. Ist dieser Elektronendonator ein Molekül mit geringer Größe, spricht man von Mediatoren, da sich die durch die Elektronenabgabe gebildeten Radikale im Boden oder Holz durch Diffusion ausbreiten können. Dadurch können sie andere Moleküle (z. B. Lignin, PAK) oxidieren, die für die makromolekulare Laccase nicht erreichbar sind.

Eine Oxidation von an Holz gebundenen PAK durch isolierte Laccase erfolgte nur in geringem Umfang. Gleichzeitig wurde ein schneller Rückgang der Laccaseaktivität gemessen. Der schnelle Rückgang der Laccaseaktivität wird durch die Anwesenheit von HBT bewirkt (Abb. 118). Dieser Aktivitätsverlust und die Konkurrenz der beiden Substrate PAK und Holz erklären den nur geringen Abbau der PAK bei diesen Versuchen.

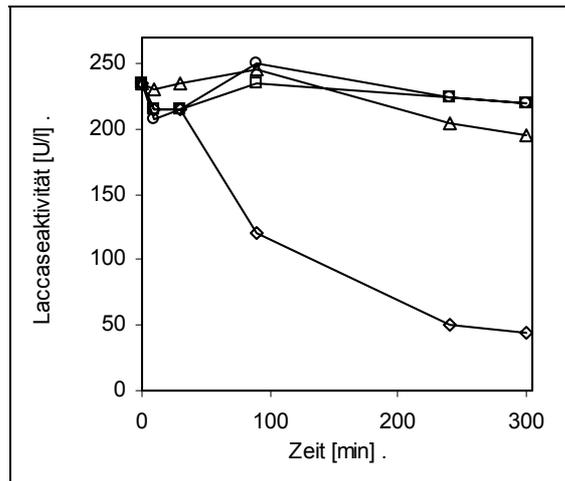


Abb. 118: Einfluss verschiedener Substanzen (◇ 1-Hydroxybenzotriazol, △ Benzotriazol, ○ Ethylen-dinitril-tetraessigsäure, □ Kontrolle) auf die Stabilität von Laccase [CALL und MÜCKE, 1997]

Bei den Untersuchungen zum PAK-Abbau mit isolierten Holzbestandteilen nahm die Laccaseaktivität in der Reihenfolge

Lignin → Holz → Cellulose zu. Erklärbar ist das dadurch, dass die Cellulose ein für die Laccase produzierenden Mikroorganismen leicht verwertbares Wachstumssubstrat darstellt, was somit zu einer starken Zunahme der Biomasse führt. Der PAK-Abbau war im Versuch mit belastetem Holz wesentlich besser als im Versuch mit Cellulose, obwohl die Laccaseaktivität in der Cellulose das 57fache der Laccaseaktivität im Holz betrug. Eine mögliche Ursache für den geringen PAK-Abbau im reinem Substrat, ist das Fehlen geeigneter Mediatoren. Vergleichbar ist dies mit den Unterschieden im enzymatischen PAK-Abbau durch Kulturfiltrat und gereinigtem Enzym, wie sie von COLLINS et al. (1996) beschrieben wurden.

## 5.5 Mikroorganismen in der Rotte

Viele Untersuchungen zur Erforschung der Grundlagen des mikrobiellen Abbaus von Xenobiotika werden unter sterilen Bedingungen mit Reinkulturen durchgeführt. Diese Untersuchungen sind wichtig zum tieferen Verständnis der Abbauvorgänge. Im Bereich der mikrobiellen Bodensanierung gibt es eine Reihe von Untersuchungen zu der Frage, ob durch die Zugabe bestimmter Mikroorganismen der Schadstoffabbau im Boden gesteigert werden kann.

Beim Vergleich des Abbaus von Dieselkraftstoff durch spezielle Kulturen mit dem Abbau durch die autochthone Bodenflora konnte durch DOT (1989) eine Etablierung speziell vorgezuchteter Bakterien in Boden oder Grundwasser nicht nachgewiesen werden. Bei einigen Komponenten des Dieselkraftstoffs erwies sich die natürliche Mischpopulation gegenüber den „Spezialisten“ sogar als überlegen. Braunfäulepilze, die 4 Wochen auf Holz unter sterilen Bedingungen gewachsen sind, wurden nach Kontakt mit unsterilen Holz nach 24 h (Temperatur 43 °C) bzw. nach 96 h (38 °C) von Fremdkeimen überwachsen

[STEPHAN, 1994]. Wie aber die Untersuchungen von KÖRNER (1994) zeigen, ist durch Einhaltung spezifischer äußerer Bedingungen bzw. gezielter Vorbehandlung des Holzes auch unter unsterilen Bedingungen die Fermentation mit ausgewählten Pilzen möglich. Dies bestätigen auch die Untersuchungen von MAJCHERCZYK und HÜTTERMANN (1998). Dabei wurden verschiedene Weißfäulepilze (*Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, *Bjerkanda adusta*) auf Kartoffelpülpe kultiviert und anschließend mit geschredderten Altholz vermischt. Die sich in der Rotte einstellenden Bedingungen waren so, dass das Wachstum der Konkurrenzflora gehemmt wurde.

Während gesundes Holz weitgehend frei von Mikroorganismen ist, sind auf gelagertem Holz eine Vielzahl von Mikroorganismen zu finden. Dies sind zum großem Teil Schimmelpilze der Gattungen *Penicillium* und *Aspergillus*, gefolgt von *Fusarium sp.* und *Mucor sp.* In geringerer Zahl sind Arten von *Trichoderma*, *Arthrium*, *Coniothyrium* und *Cladosporium* zu finden. Von den Hefen finden sich z. B. *Candida sp.* oder *Endomyces sp.* auf dem gelagertem Holz. Die Besiedlung mit Bakterien erfolgt hauptsächlich durch Stäbchen ohne Sporen (z. B. *Pseudomonas sp.*, *Chromobacterium*, *Flavobacterium*), gefolgt von *Bacillus*-Arten, *Kokken* und einigen *Streptomyceten* [SCHMIDT et al., 1986].

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Versuche hatten zum Ziel, das Abbaupotential der autochthonen Mikroorganismen zu untersuchen und Möglichkeiten zu dessen Stimulierung zu finden. Eine Animpfung mit speziellen Mikroorganismen erfolgte nicht, jedoch wurden durch die Zugabe von angerottetem Holz oder PAK-belasteter Erde zum PAK- und Holzabbau befähigte Mikroorganismen in die Rotte gebracht. Während der Versuche kam es in der Regel zu einer dichten Ausprägung von Pilzmyzel (Abb. 119 bis Abb. 121, Farbtafel Ende Anhang) auf dem Holz. Durch den Nachweis von Laccaseaktivität im Holz kann auf die Anwesenheit verschiedener laccaseproduzierender Pilze geschlossen werden. Mikroskopische Beobachtungen zeigten weiterhin die Anwesenheit verschiedener Bakterien.

## 6 Zusammenfassung

Klimatischen Einflüssen ausgesetztes Holz, z. B. Schwellen, Masten, Zäune oder Dachkonstruktionen, wurde und wird zum Teil mit Teeröl imprägniert. Dadurch soll ein, dem natürlichen Stoffkreislauf entsprechender, mikrobieller Abbau des Holzes verhindert bzw. verzögert werden. Die antimikrobielle Wirkung des Teeröls beruht auf seinem Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Diese Stoffklasse besitzt ein erhebliches mutagenes und kanzerogenes Potential.

Gegenüber von Entsorgungsmöglichkeiten für mit PAK-belastetes Altholz wie Deponierung oder Verbrennung ermöglicht die stoffliche Verwertung die Rückführung des Holzes in den Stoffkreislauf. Für diese Zielsetzung will die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern.

PAK-belastetes Altholz wird zur Zeit von verschiedenen Firmen mit dem Ziel des biologischen Abbaus der Schadstoffe und der Gewinnung eines im Garten- und Landschaftsbau nutzbaren Substrates kompostiert. Die Verfahrensführung erfolgt dabei überwiegend nach der „trial- and error“ Methode. Durch die in dieser Arbeit dargestellten systematischen Untersuchungen zum Einfluss der Milieufaktoren Temperatur, pH-Wert, C/N-Verhältnis, Belüftung und Kosubstrateinsatz auf den mikrobiellen PAK-Abbau mit Hilfe der autochthonen Mikroorganismen, zu Möglichkeiten der Einstellung optimaler Milieubedingungen sowie zur Steuerung des Rotteprozesses sollen Wege zur Verbesserung der bisherigen Praxis der Altholzkompostierung aufgezeigt werden.

Die Untersuchungen erfolgten in Versuchsanlagen unterschiedlicher Konfiguration im Labor- und Technikumsmaßstab. Weiterhin erfolgte ein *large scale*-Versuch mit einem Praxispartner. Eingesetzt wurde sowohl artifiziell kontaminiertem Holz als auch real mit PAK belastetes Altholz. Das zur Holzimprägnierung verwendete Teeröl enthält hauptsächlich 3- und 4-Ring PAK. Aus diesem Grund erfolgten Versuche mit artifiziell kontaminiertem Holz mit den Verbindungen Anthracen, Phenanthren und Pyren. Dazu wurde geschreddertes Holz mit den in Aceton gelösten PAK beladen, durch Autoklavieren wurde das Eindringen der PAK in die Holzporen verstärkt.

Die Kontrolle und Bewertung der Rotteversuche erfolgte durch die Erfassung der Parameter Schadstoffabbau, Kohlendioxidbildung und Sauerstoffverbrauch, Temperatur, Kohlenstoff- / Stickstoffverhältnis, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Wassergehalt, Humifizierungszahl und Aktivität ligninolytischer Enzyme. Bei Untersuchungen mit der Perkolation von Prozessflüssigkeit wurden zusätzlich die Konzentration von Ammonium, Nitrat, Nitrit und organisch gebundenem Kohlenstoff in der wässrigen Phase erfasst.

In einem mit real kontaminiertem Altholz durchgeführten Versuch wurde der Einfluss der Belüftung auf den Humifizierungsprozess gezeigt werden. Bei diesem im Labormaßstab

durchgeführten Versuch ( $V_{\text{Reaktor}} = 14 \text{ l}$ ,  $m_{\text{Holz,trocken}} = 1,83 \text{ kg}$ ) wurde bei reduzierter Sauerstoffzufuhr zu Rottebeginn ein Anstieg der Humifizierungszahl beobachtet. Eine Verminderung des Anteils lösungsmittlextrahierbarer PAK infolge eines zu vermuteten verstärkten Einbaus der PAK in die neugebildete Huminstoffmatrix wurde nicht gefunden. Als zusätzliche Stickstoffquelle diente in diesem Versuch Schweinegülle. Da jedoch der in der Gülle enthaltene bei Perkulationsverfahren zum Verstopfen des Festbettes führt, wurde für die weiteren Untersuchungen mit Harnstoff als Stickstoffquelle gearbeitet.

Die Untersuchung des Einflusses der Milieufaktoren Temperatur, Kohlenstoff- / Stickstoffverhältnis, pH-Wert und Kosubstratgabe auf den PAK-Abbau erfolgte in einer modifizierten Anlage zur Messung der Bodenatmung. Diese Anlage ermöglichte in kleinen Versuchsansätzen ( $V = 0,75 \text{ l}$ ,  $m_{\text{Holz,trocken}} = 30 \text{ g}$ ) Kompostierungsversuche bei konstanten äußeren Bedingungen.

Es wurden Versuche bei Temperaturen von 20, 30, 40 und 50 °C durchgeführt. Der beste PAK-Abbau erfolgte bei 30 °C. Bei dieser Temperatur erfolgten dann die weiteren Abbauversuche. Als nächstes wurde das Kohlenstoff- / Stickstoffverhältnis im Bereich von 20...750 variiert. Das C/N-Verhältnis 750 entspricht dabei dem Kontrollansatz ohne zusätzliche Stickstoffquelle. Im Kontrollansatz erfolgte kein signifikanter PAK-Abbau. Für die PAK Anthracen und Phenanthren wurde zwischen den anderen Versuchsansätzen keine signifikanten Unterschiede beobachtet, der Abbau von Pyren war beim C/N-Verhältnis von 120...200 am besten. Bei engen C/N-Verhältnissen im Bereich von 20...80 trat ein hoher Stickstoffverlust in Form von Ammoniak auf. Um die Emission dieses Treibhausgases zu vermeiden, ist bei der Verwendung von Harnstoff als zusätzliche Stickstoffquelle für die Altholzkompostierung ein C/N-Verhältnis im Bereich von 120...200 zu empfehlen und ausreichend.

Die Zugabe der Kosubstrate Glucose und Melasse zielte auf die Unterstützung des Wachstums der autochthonen Mikroorganismen durch eine zusätzliche Kohlenstoffquelle. Durch diese Maßnahme wurde jedoch kein positiver Effekt auf den PAK-Abbau erreicht. Die Verwendung von Glucose als Kosubstrat führte durch die Bildung organischer Säuren zur Absenkung des pH-Wertes. Bei dem Zusatz von Melasse erfolgte durch den amphoteren Charakter der darin enthaltenen Betaine, sowie durch die Freisetzung von Calciumhydroxid, ein pH-Wert Anstieg. Beides hemmte den PAK-Abbau.

Systematische Rotteversuche bei unterschiedlichen pH-Werten im Bereich von 4...8 zeigten den besten PAK-Abbau im Neutralbereich.

Nach Bestimmung der optimalen Parameter für den PAK-Abbau bei der Altholzkompostierung, nämlich Temperatur um 30 °C, C/N-Verhältnis im Bereich 120...200 und neutraler pH-Wert, erfolgten Untersuchungen zur Steuerung des Rotteprozesses. Durch Variation der Belüftung und der Perkulation mit Prozessflüssigkeit sollten optimale

Milieubedingungen in der Rotte für den PAK-Abbau geschaffen werden. Die Untersuchungen erfolgten in einem temperierbaren Festbettreaktor ( $V_{\text{Reaktor}} = 23,5 \text{ l}$ ,  $m_{\text{Holztrocken}} = 3 \text{ kg}$ ), welcher mit einem Behälter zur Aufnahme der Prozessflüssigkeit verbunden war. Die Perkolation mit Prozessflüssigkeit führte zu einem zu hohen Wassergehalt im Festbett, wodurch die mikrobielle Aktivität und der PAK-Abbau gehemmt wurde. Weiterhin erwies sich die durch die Perkolation beabsichtigte Regelung des pH-Wertes der Rotte als nicht praktikabel. Die Temperatur konnte durch die Perkolation und durch Variation der Belüftung erfolgreich beeinflusst werden, so dass diese Maßnahme als Möglichkeit zur Prozesssteuerung in Betracht kommt.

Untersuchungen mit isolierter Laccase zeigten die Möglichkeit der in-vitro Oxidation von PAK in Anwesenheit geeigneter Mediatoren, eine befriedigende Anwendung isolierter Laccase zu Dekontamination von PAK-belasteten Holz gelang jedoch nicht.

Nach den überwiegend mit artifiziell kontaminiertem Holz durchgeführten Untersuchung zur Bestimmung optimaler Milieubedingungen für den PAK-Abbau bei der Altholzkompostierung erfolgte die Demonstration des PAK-Abbaus unter optimierten Bedingungen im Labormaßstab mit einem real kontaminiertem Altholz. In 30 Tagen wurde die Belastung mit EPA-PAK von 191 auf 24 mg/kg gesenkt. Der größte Teil der Restkontamination entfiel dabei auf die 2...4-Ring PAK, so dass bei längerer Rottedauer eine weiter Reduzierung der Belastung wahrscheinlich ist. In einem *large scale*-Versuch wurden jeweils 20 t PAK-belastetes Altholz unter verschiedenen Bedingungen kompostiert. Bei diesem Versuch, der Daten zum Vergleich der Altholzkompostierung mit der Kompostierung von Haus- und Biomüll lieferte, wurde in 93 Tagen eine Reduzierung der Belastung mit EPA-PAK um bis zu 95 % erreicht.

Bei allen Versuchen zur Kompostierung von PAK-belastetem Holz waren die typischen aus dem mikrobiellen PAK-Abbau durch Reinkulturen im Flüssigmedium bekannten Metabolite nicht nachweisbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Geschwindigkeit des weiteren Abbaus der Metabolite bzw. deren Festlegung an die organische Matrix mindestens genau so groß ist wie die Geschwindigkeit des Initialschrittes der mikrobiellen Transformation der PAK.

Die relativ einfach zu bestimmenden Parameter Temperatur der Rotte, Sauerstoff-/ Kohlendioxidkonzentration in der Mietenluft, Humifizierungszahl und Laccaseaktivität eignen sich neben der Kontrolle der PAK-Konzentration für die praxisnahe Anwendung zur Kontrolle des Rotteprozesses.

Die Arbeit zeigt, dass die Kompostierung von PAK-belastetem Altholz ein praktikabler Weg ist, um das Altholz einer stofflichen Wiederverwertung zuzuführen. Es wird dargestellt, welche Parameter den PAK-Abbau bei der Altholzkompostierung beeinflussen und wo deren Optimum liegt. Es wurden Möglichkeiten zur Steuerung des Rotteprozesses

untersucht und Wege zur feldmäßigen Prozesskontrolle gezeigt. Durch Anwendung dieser Ergebnisse kann die Behandlungszeit des Altholzes, im Vergleich zur bisherigen Praxis, deutlich verringert werden, bzw. ein auf Basis dieser Arbeit optimiertes Belüftungs- und Umsetzregime führt zu niedrigeren Betriebskosten.

Durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein Beitrag zur Abkehr vom bisher üblichen „trial and error“ beim mikrobiellen Schadstoffabbau durch die Rotte von PAK-belastetem Altholz geleistet. Die gewonnenen Erkenntnisse gestatten die zielgerichtete Beeinflussung des Schadstoffabbaus und des Rotteprozesses während der Altholzkompostierung. Sie bilden die Grundlage zur Etablierung dieser Verfahren als effektive Entsorgungsmöglichkeit von mit PAK-belastetem Altholz.

## 7 Publikationen

Teile der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse wurden bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht:

Ulbricht, H., H. Seidel: Untersuchungen zur Beschleunigung des Schadstoffabbaus bei der Kompostierung von PAK-belastetem Altholz. Statusseminar "Bioabfallverwertung - Ergebnisse des Förderschwerpunktes". Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 283-284, Osnabrück, 1998

Löser, C., H. Ulbricht, P. Hoffmann, H. Seidel: Composting of Wood Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Comp. Sci. Util.* 7.3 (1999), 16-32

Ulbricht, H., H. Seidel: Influence of Temperature, C:N ratio and pH value on the microbial PAH Degradation during the Composting of Wood Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), *Proceedings of Consoil 2000*, 1290-1291, Leipzig, 2000

## 8 Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen die mir mit Rat und Tat bei der Anfertigung dieser Arbeit geholfen haben.

Für die Betreuung von Seiten der TU Dresden möchte ich Herrn Prof. Dr. Bley danken.

Herrn Prof. Dr. Stottmeister danke ich für die Möglichkeit, dieses interessante Thema in der Sektion Sanierungsforschung des Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH bearbeiten zu dürfen.

Frau Prof. Stevanovic danke ich für die Möglichkeit, mich an der Laval Universität Quebec in die Methoden zur Isolation von Lignin einarbeiten zu können.

Für die gute praktische Zusammenarbeit und viele anregende Diskussionen gilt mein Dank den vielen Kolleginnen und Kollegen vom Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, besonders Herrn Dr. Seidel, Herrn Dr.-Ing. Löser, Herrn Zehnsdorf, Frau Pietsch und Frau Hoffmann.

Ein Dank geht auch an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt für die finanzielle Förderung der Arbeit durch ein Promotionsstipendium.

## 9 Literatur

- Alscher, A.: Steinkohlenteer-Imprägnieröl, seine Bedeutung für den Holzschutz unter Berücksichtigung umweltrelevanter Aspekte. *Die Holzschwelle* 98 (1987), 26-32
- Anonymus: Müllverbrennung: Kreis verklagt das Land NRW. *ENTSORGA-Magazin für Entsorgungswirtschaft* 1-2 (1999a), 13
- Anonymus: Reader's Q & A. *BioCycle* 40.4 (1999b), 27
- Anonymus: Recovering Treated Lumber. *BioCycle* 38.7 (1997), 34-38
- Anonymus: Zur stofflichen Verwertung von Spanplatten. *Holz-Zentralblatt* 119 (1993), 1742
- Auerbach, H. J., G. Bach, G. Kötter, B.-M. Gräfe, W. König: Offenlegungsschrift DE 196 37 909 A1: Verfahren zur Bewertung von Altholz. 1998
- Banerjee, U. C., R. M. Vohra: Production of laccase by *Curvularia sp.* *Folia Microbiol.* 36.4 (1991), 343-346
- Beckmann, M.: Die Sukzession der Bodenfauna und ihre Beziehung zu physikalischen und chemischen Parametern während der Rotte bei verschiedenen Kompostierverfahren. Diss. Universität Bremen, 1990
- Beckmann, M.: Vergleich von Kompostierungsverfahren hinsichtlich des Rotteverlaufes und der Kompostqualität: Matrazenmieten-, Tafelmieten- und Dreiecksmietenverfahren. *Müll und Abfall* 2 (1992), 67-73
- Bidlingmaier, W.: Das Wesen der Kompostierung von Siedlungsabfällen. *Müllhandbuch*, KZ 5305, Lfg. 6/83. Berlin: Erich Schmidt Verlag, 1983
- Billigmann, F.-R., H. J. Schulz-Ellermann: Kreislaufwirtschaft in der Praxis. Nr. 5: Thermische Behandlung/Energetische Nutzung. Hrsg.: ENTSORGA gemeinnützige Gesellschaft mbH zur Förderung der Abfallwirtschaft und der Städtereinigung, 1997
1. BImSchV: Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über Kleinfeuerungsanlagen, 1997
4. BImSchV: Vierte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen, 1997
17. BImSchV: Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe, 1990
- Bollag, J.-M., A. Leonowicz: Comparative studies of extracellular fungal laccases. *Appl. Environ. Microbiol.* 48 (1984), 849-854
- Bossert, J., Bartha, R.: The fate of petroleum in soil ecosystems. (Atlas, R. M., Hrsg.) *Petroleum microbiology*. New York: Macmillan Comp., 435-473, 1984
- Buchwald, G.: Chemie und Anwendung von Holzschutzmitteln. (Weyler, R., Hrsg.), *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Bd. 4: Pflanzenwachstumsregulatoren, Fungizide, Holzschutz, 257-273. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1977
- Buermann, H., T. Harbeke, M. Affüpper: Altholzrecycling: Technologien und Markt. *Entsorgungspraxis* 4 (1997), 20-23
- Bumpus, John A.: Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 55.1 (1989), 154-158
- Bundt, J., R. Stegmann: Bestimmung von PAKs in Teerölen und deren Altlasten mittels HPLC. *GIT Spezial, Chromatographie* 2 (1993), 64-67
- Call, H. P., I. Mücke: History, overview and applications of mediated lignolytic systems, especially laccase-mediator-systems (Lignozym®-process). *J. Biotechnol.* 53 (1997), 163-202
- Calvo, A. M., José L. Copa-Patiño, Oriole Alonso, A. E. González: Studies of the production and characterization of laccase activity in the basidiomycete *Corioloropsis gallica*, an efficient decolorizer of alkaline effluents. *Arch. Microbiol.* 171.1 (1998), 31-36

- Cerniglia, C. E., M. E. Heitkamp: Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the aquatic environment. (Varanasi, U., Hrsg.), 41-68, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: CRC Press, 1989
- Cerniglia, C. E.: Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3 (1992), 351-368
- Chmielewski, J., S. Kuhnert: Patentschrift DE 43 16 260 C1: Verfahren zur Entsorgung von teeröl- bzw. salzimpregnierten Gleisholzschwellen oder ähnlich imprägnierten Hölzern. München: Deutsches Patentamt, 1994
- Christ, O.: Verfahren zur Bioabfallbehandlung: Kompostierung-Vergärung. Kompostierung von Bioabfällen (Bauer, W., Hrsg.). München: Akademie-Verlag, 1993
- Coll, P.M., J.M. Fernandez-Abalos, J.R. Villanueva, R. Santamaria, P. Perez: Purification and characterization of a phenoloxidase (laccase) from the lignin-degrading basidiomycete PM1 (CECT 2971). *Appl. Envir. Microbiol.* 59 (1993), 2607-2613
- Collin, G., M. Zander: Teer und Pech. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 22. Stähle bis Textilfärberei (Bartholomé, E., E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert, Hrsg.). Weinheim, New York: Verlag Chemie, 1976
- Collins, P. J., M. J. Kotterman; J. A. Field, A. D. Dobson: Oxidation of Anthracene and Benzo(a)pyrene by Laccases from *Trametes versicolor*. *Appl. Environ. Microbiol.* 62.12 (1996), 4563-4567
- Corey, R. C.: Principles and Practices of Incineration, New York: Wiley-Interscience, 1969
- Dalyan, U., H. Harder, Th. Höpner: Hydrocarbon Biodegradation in Sediments and Soils: A Systematic Examination of Physical and Chemical Conditions - Part II: pH-values. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie* 6 (1991), 337-342
- Denffer, D., W. Schumacher, K. Mägdefrau, F. Ehrendorfer: Lehrbuch der Botanik für Hochschulen. Jena: Gustav Fischer Verlag, 1971
- Deppe, H.-J.: Zur Verwertung kontaminierter Althölzer. *Holz-Zentralblatt* 120 (1994), 1539-1545
- DIN 52 175: Holzschutz; Begriffe, Grundlagen, 1975
- Dott, W.: Mikrobiologische Verfahren zur Altlastensanierung - Grenzen und Möglichkeiten. Altlasten Bd. 3 (K. J. Thomé-Kozmiensky, Hrsg.). Berlin: EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 1989
- Elisashvili, V. I., L. P. Daushvili, N. G. Zakariashvili, E. T. Kachlishvili, M. O. Kiknadze, Kh. A. Tusishvili: Effect of Supplementary Carbon Sources and Exogenous Phenolic Compounds on the Lignocellulotic System of *Cerrene unicolor* during the Solid-State Fermentation of Grapevine Cutting Wastes. *Microbiology* 67.1 (1998), 41-46
- EN 113: Prüfung von Holzschutzmitteln: Bestimmung der Grenze der Wirksamkeit gegenüber holzerstörenden Basidiomyceten, die auf Agar gezüchtet werden, 1980
- EPA 610: Polynuclear aromatic hydrocarbons-method 610, Fed. Regist. 69514, 44, 1979
- Epstein, E.: The Science of Composting. Lancaster, Basel: Technomic Publishing Company, 1997
- Eschenbach, A., M. Kästner, R. Bierl, G. Schaefer, B. Mahro: Evaluation of a new, effective method to extract polycyclic aromatic hydrocarbons from soil samples. *Chemosphere* 28.4 (1994), 683-692
- Falbe, J., M. Regitz (Hrsg.): Römp Chemie Lexikon. Stuttgart, New York: Thieme, 1996
- Fengel, D., D. Grosser: Holz, Morphologie und Eigenschaften. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 12. Fungizide bis Holzwerkstoffe (Bartholomé, E., E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert, Hrsg.). Weinheim, New York: Verlag Chemie, 1976
- Fernandes, L., M. Sartaj: Comparative Study of Static Pile Composting Using Natural, Forced and Passive Aeration Methods. *Compost Science & Utilization* 5.4 (1997), 65-77
- Filip, Z.: Biologische Verfahren. Altlasten - Erkennen, Bewerten, Sanieren (H. H. Weber, Hrsg.), 300-328. Berlin: Springer Verlag, 1990
- Finstein, M. S., F. C. Miller, P. F. Storm: Waste Treatment Composting as a Controlled System. *Biotechnology Vol. 8.: Microbial Degradation* (Rehm, H. J., G. Reed, Hrsg.), 363-398. Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft, 1986
- Freudenberg, K., H. Zoicher, W. Dürr: Weitere Versuche mit Lignin (11. Mitteilung über Lignin und Cellulose). *Chem. Ber.* 62 (1929), 1814-1823

- Fricke, K.: Grundlagen der Kompostierung. Berlin: EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 1990
- Fritsche, W.: Aktivitäten von Pilzen zum Einsatz für die Bodensanierung. Praxis der mikrobiologischen Bodensanierung (Margerin, R., M. Schneider; F. Schinner, Hrsg.). Berlin, Heidelberg, New York, London: Springer Verlag, 1995
- Füchsel, H.: Patentschrift DE 44 39 710 C2: Verfahren zur Herstellung eines kompostähnlichen Bodenverbesserungsmittels aus schadstoffbelastetem geschredetem Holz. München: Deutsches Patentamt, 1997
- Gallenkemper, B., G. Becker, A. Kötter: Bewertungskriterien für Qualität und Rottestadium von Bioabfallkompost unter Berücksichtigung der verschiedenen Anwendungsbereiche. BMFT-Statusseminar: Neue Techniken zur Kompostierung (1993), 55-70
- GefStoffV: Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung), 1993
- Gibson, D. T., V. Subramanian: Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. (Gibson, D. T., Hrsg.) Microbial degradation of aromatic compounds. 184-252. New York, Basel: Marcel Dekker Inc., 1984
- Glathe, H., E. Küster, G. Niese, A. v. Klopotek: Biologie der Rotteprozesse bei der Kompostierung von Siedlungsabfällen. Müllhandbuch, KZ 5200, Lfg. 2/85. Berlin: Erich Schmidt Verlag, 1985
- Haider, K., M. Spiteller, K. Reichert, M. Fild: Derivatization of humic compounds: An analytical approach for bound organic residues. Intern J. Environ. Anal. Chem. 46 (1992), 201-211
- Harder, H., Th. Höpner: Hydrocarbon Biodegradation in Sediments and Soils: A Systematic Examination of Physical and Chemical Conditions - Part V: Moisture. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie 9 (1991), 329-332
- Harper, E., F. C. Miller, B. J. Macauley: Physical management and interpretation of an environmentally controlled composting ecosystem. Australian Journal of Experimental Agriculture, 32 (1992), 657-667
- Haug, R. T.: The Practical Handbook of Compost Engineering. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: Lewis Publishers, 1993
- Hofrichter, M., K. Vares, K. Scheibner, S. Galkin, J. Sipila, A. Hatakka: Mineralization and solubilization of synthetic lignin by manganese peroxidases from *Nematoloma frowardii* and *Phlebia radiata*. J. Biotechnol. 67 (1999), 217-228
- Hofrichter, M., W. Fritsche: Depolymerization of low-rank coal by extracellular fungal enzyme systems. II. The ligninolytic enzymes of the coal-humic-acid-depolymerizing fungus *Nematoloma frowardii* b19. Appl. Microbiol. Biotechnol. 47.4 (1997), 419-424
- Hogan, J.A., F. C. Miller, M. S. Finstein: Physical Modeling of the Composting Ecosystem. Appl. Environ. Microbiol. 55.5 (1989), 1082-1092
- Hupe, K., J. Herrenklage, J.-C. Lüth, R. Stegmann: Enhancement of the biological degradation processes in contaminated soils. (Brink, W.J. van den, R. Bosman, F. Arendt, Hrsg.) Contaminated Soil '95. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1995
- Jäger, T.: Untersuchungen zur Kompostierung in Laboranlagen: Bilanzierung, Mikrobiologie und Celluloseabbau. Diss. TH Darmstadt, 1997
- Jeris, J. S., R. W. Regan: Controlling Environmental Parameters For Optimum Composting. Comp. Sci. 14.1 (1973), 10-15
- Johannes, C., A. Majcherczyk, A. Hüttermann: Degradation of anthracene by laccase of *Trametes versicolor* in the presence of different mediator compounds. Appl. Microbiol. Biotechnol. 46 (1996), 313-317
- Kästner, M., B. Mahro, R. Wienberg: Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe. Hamburger Berichte Bd. 5 (R. Stegmann, Hrsg.), Bonn: Economica Verlag, 1993
- Kästner, M.: Verteilung des Kohlenstoffes beim mikrobiellen Abau von Fremdstoffen im Boden unter besonderer Berücksichtigung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe: Metabolisierung, Mineralisierung und Humifizierung. Habilitationsschrift Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1998
- Kästner, M., Streibich, S., Beyrer, M., Richnow, H.H., Fritsche, W.: Formation of bond residues during microbial degradation of [14-C] anthracene in soil. Appl. Environ. Microb. 65 (1999), 1834-1842
- Kästner, M.: „Humification“ Process of formation of refractory soil organic matter. In: Rehm, H.J., Reed, G. (Hrsg.) Biotechnology. 2. Ed. Vol. 11b: Environmental processes II, Vol. Ed.: Klein, J., Wiley-VCH Weinheim, 90-125, 2000

- Kästner, M., Richnow, H.H.: Formation of Residues of Organic Pollutants within the Soil Matrix - Mechanisms and Stability. In: Stegmann, R., Brunner, G., Calmano, W., Matz, G. (Hrsg.), Treatment of Contaminated Soil. Springer. Berlin, Heidelberg, New York, 219-251, 2001
- Katagiri, N., Y. Tsutsumi, T. Nishida: Correlation of brightening with cumulative enzyme activity related to lignin biodegradation during biobleaching of kraft pulp by white rot fungi in the solid-state fermentation system. Appl. Envir. Microbiol. 61 (1995), 617-622
- Klassert, A.: Verwertung Teerölimprägnierter Althölzer. Die Holzschwelle 103 (1994), 23-27
- Koch, E.: Die Holz-Klärschlamm-Kompostierung: Ein neues Verfahren zur ökogerechten Entsorgung und Verwertung von kommunalen und forstwirtschaftlichen Abfallprodukten. Leben und Umwelt 18.5 (1981), 107-112
- Kohring, G.-W., U. Brassat, S. Brosette, F. Giffhorn: Untersuchungen zum PAK-Abbau durch isolierte Organismen aus biologischen On-Site-Sanierungen: Nachweis PAK-verwertender Organismen und Temperaturabhängigkeit des Wachstums. DECHEMA-Jahrestagung 95 Bd. II (1995), 67-68
- Kononova, M. N.: Soil organic matter - Its nature, its role in soil formation and in soil fertility. Oxford, Braunschweig: Pergamon Press, 1966
- Körner, I.: Verfahren zur unsterilen Hackschnitzelfermentation mit Pilzen als Vorbehandlungsmethode für die ökologische Herstellung ausgewählter Holzwerkstoffe. Diss. TU Dresden, 1994
- Körner, S.: Verfahren zur stofflichen Modifikation des Rohholzes für die Holzwerkstoffherstellung. Diss. TU Dresden, 1991
- Krogmann, U.: Kompostierung - Grundlagen zur Einsammlung und Behandlung von Bioabfällen unterschiedlicher Zusammensetzung. Hamburger Berichte Bd. 7 (R. Stegmann, Hrsg). Bonn: Economica Verlag, 1994
- Krüger, G.: Lignin - seine Bedeutung und Biogenese. Chemie in unserer Zeit 10.1 (1976), 21-29
- Kühne, G., U. Schwarz: Dekontaminierung durch Fermentation - Pilze übernehmen den Abbau toxischer Stoffe in Althölzern. Dresden: TU Dresden, 1997
- Kutzner, H.-J., T. Jäger: Kompostierung aus mikrobiologischer Sicht - Ein Essay. Hohenheimer Seminar, Bd. 5, 281-303. Gießen, 1994
- Laos, F., M. J. Mazzarino, I. Walter, L. Roselli: Composting of Fish Waste with Wood By-Products and Testing Compost Quality as a Soil Amendment: Experiences in the Patagonia Region of Argentina. Comp. Sci. Util. 6.1 (1998), 59-66
- Leatham, G. F., T. K. Kirk: Regulation of ligninolytic activity by nutrient nitrogen in white-rot basidiomycetes. FEMS Microbiology Letters 16 (1983), 65-67
- Leonowicz, A., R. U. Edgehill, J.-M. Bollag: The effect of pH on the transformation of syringic and vanillic acids by laccases of *Rhizoctonia praticola* and *Trametes versicolor*. Arch. Microbiol. 137 (1984), 89-96
- Löser, C., H. Ulbricht, P. Hoffmann, H. Seidel: Composting of Wood Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Comp. Sci. Util. 7.3 (1999), 16-32
- MacGregor, S. T., F. C. Miller, K. M. Psarianos, M. S. Finstein: Composting Process Control Based on Interaction Between Microbial Heat Output and Temperature. Appl. Environ. Microbiol. 41.6 (1981), 1321-1330
- Mahro, B., M. Kästner: Der mikrobielle Abbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden und Sedimenten: Mineralisierung, Metabolitenbildung und Entstehung gebundener Rückstände. Bioengineering 9.1 (1993), 50-58
- Majcherczyk, A., A. Hüttermann: Bioremediation of wood treated with preservatives using white-rot fungi. Forest Products Biotechnology (A. Bruce and J. W. Palfreyman, Hrsg.), 129-140, London: Taylor & Francis, 1998
- Majcherczyk, A., C. Johannes, A. Hüttermann: Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by laccase of *Trametes versicolor*. Enzyme and Microbial Technology 22 (1998), 335-341
- Marutzky, R., D. Peek, H. Willeitner: Deutsche Gesellschaft für Holzforschung e. V. – Informationsdienst Holz: Entsorgung von schutzmittelhaltigen Hölzern und Reststoffen. Berlin: Erich Schmidt Verlag, 1993

- Mathur, S. P.: Composting Processes. Bioconversion of Waste Materials to Industrial Products (Martin, A. M., Hrsg.), 147-183, London, New York: Elsevier, 1991
- McKinley, V. L., J. R. Vestal A. E. Erulp: Microbial Activity in Composting. *Biocycle* 26.9 (1985), 39-43
- Meinken, E.: Verfügbarkeit von Pflanzennährstoffen in Kultursubstraten aus Baumrinde. Diss. Universität Hannover, 1985
- Metzner, W., H. Bellmann: Holzschutz. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 12. Fungizide bis Holzwerkstoffe (Bartholomé, E., E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert, Hrsg.). Weinheim, New York: Verlag Chemie, 1976
- Meyer, S.: Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont: Wechselwirkungen, Metabolitenbildung und Ansätze zur ökotoxikologischen Metabolitenbewertung. Diss. Universität Hamburg, 1999
- Michel, Jr. Fr. C., L. J. Forney, A. J.-F. Huang, S. Drew, M. Czuprenski, J. D. Lindenberg, C. A. Reddy: Effects of Turning Frequency, Leaves to Grass Mix Ratio and Windrow vs. Pile Configuration on the Composting of Yard Trimmings. *Comp. Sci. Util.* 4.1 (1996), 26-43
- Miller, F. C., E. R. Harper, B. J. Macauley: Field examination of temperature and oxygen relationships in mushroom composting stacks - consideration of stack oxygenation based on utilisation supply. *Australian Journal of Experimental Agriculture* 29 (1989), 741-750
- Mortelmans, K., S. Wawarth, T. Lawlor, W. Speck, B. Trainer, E. Zeiger: Salmonella mutagenicity tests. II. Results from the testing of 270 chemicals. *Environ. Mutagen.* 8 (1986), 1-119
- Nakasaki, K., M. Shoda, H. Kubota: Effect of Temperature on Composting of Sewage Sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* 50.6 (1985), 1526-1530
- Niese, G.: Mikrobiologische Untersuchungen zur Frage der Selbsterhitzung organischer Stoffe. *Archiv für Mikrobiologie* 34 (1959,) 285-318
- Novák, Bohumir: Die mikrobielle Humusbildung, 1. Mitt.: Arbeitshypothese für die Bildung des Humus durch die mikrobielle Tätigkeit aufgrund der Beziehung zwischen Baustoffwechsel und Energiestoffwechsel der Mikroflora. *Zbl. Bakt. Abt. II*, 125 (1970), 566-577
- Pahlmann, R., O. Pelkonen: Mutagenicity studies of different PAHs: The significance of enzymatic factors and molecular structure. *Carcinogenesis* 8 (1987), 773-778
- Perkampus, H.-H.: UV VIS atlas of organic compounds, Part 1. Spectra A1/1 - C9/13. Weinheim: VCH-Verlagsgesellschaft, 1992
- Pothuluri, J. V., J. P. Freeman, F. E. Evans, C. E. Cerniglia: Fungal Transformation of Fluoranthene. *Appl. Environ. Microbiol.* 56.10 (1990), 2974-2983
- Renard, J. J., D. M. Mackie, H. I. Bolker: Delignification of wood using pressurized oxygen. Part II. Kinetics of lignin oxidation. *Paperi ja Puu* 11 (1975), 786-804
- Richnow, H.H., Seifert, R., Kästner, M., Mahro, B., Horsfield, B.: Rapid screening of PAH residues in bioremediated soils. *Chemosphere* 31 (1995), 3991-3999
- Richnow, H.H., Annweiler, E., Fritzsche, W., Kästner, M.: Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter and the formation of bond residues, Xenobiotics in the environment (Block, J.C., Baveye, P., Goncharuk, V.V. Hrsg.) NATO ASI Series Vol XX Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998
- Riggle, D.: Controlling and Preventing Fires at Compost Facilities. *BioCycle* 37.5 (1996), 58-63
- Ringpfeil, M., G. Weißbach, M. Gerhard, F. Matthies: Offenlegungsschrift DE 42 06 795 A1: Verfahren zur mikrobiellen Entfernung von Teerölen aus imprägnierten Alt- und Resthölzern. München: Deutsches Patentamt, 1994b
- Ringpfeil, M., M. Gerhardt, G. Weißbach, U. Lieckfeldt: Offenlegungsschrift DE 42 06 794 A1: Verfahren zur Kompostierung von zerkleinerten, teerölimprägnierten Alt- und Resthölzern. München: Deutsches Patentamt, 1994a
- Scheffer, F., P. Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1992
- Scheunert, I., M. Mansour, F. Andreux: Binding of organic pollutants to soil organic matter. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 46 (1992), 189-199
- Schlegel, H. G.: Allgemeine Mikrobiologie. Thieme-Verlag Stuttgart, 1992

- Schmidt, O., J. Bauch, P. Rademacher, H. Götsche-Kühn: Mikrobiologische Untersuchungen an frischem und gelagertem Holz von Bäumen aus Waldschadensgebieten und Prüfung der Pilzresistenz des frischen Holzes. Holz als Roh- und Werkstoff 44 (1986), 319-325
- Schulze, K.: Aerobic Decomposition of Organic Waste Materials, (Continuous Thermophilic Composting), Final Report Project RG-4180, 1961
- Srinivasan, C., T. M. D'Souza, K. Boominathan, C. A. Reddy: Demonstration of Laccase in the White Rot Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* BKM-F1767. Appl. Env. Microbiol, 61.12 (1995), 4274-4277
- Stahel, R., B. Schuler, E. Ledergerber: Altholz - eine vernachlässigte Resource. Grösch: Verlag Rüegger, 1987
- Stephan, I.: Untersuchungen zur biologischen und chemisch-technischen Entgiftung von Schutzsalzgetränktem Holz. Diss. Universität Hamburg, 1994
- Strom, P. F., M. L. Morris, M. S. Finstein: Leaf Composting Through Appropriate, Low-Level Technologie. Comp. Sci. Land Utili. 11/12 (1980), 44-48
- Suler, D. J., M. S. Finstein: Effect of Temperature, Aeration, and Moisture on CO<sub>2</sub> Formation in Bench-Scale, Continuously Thermophilic Composting of Solid Waste. Appl. Environ. Microbiol. 33.2 (1977), 345-350
- Sutherland, J. B., F. Rafii, A. A. Khan, C. E. Cerniglia: Mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbon degradation. (Young, L. Y., C. E. Cerniglia, Hrsg.), Microbial Transformation and degradation of toxic organic chemicals, 269-306. New York: Wiley - Interscience, 1995
- TA Siedlungsabfall: (Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz - Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen), 1993
- Thomé-Kozmiensky, K. J.: Kompostierung von Abfällen, Bd. 1. Berlin: EF-Verlag, 1985
- Thomé-Kozmiensky, K. J.: Biologische Abfallbehandlung. Berlin: EF-Verlag, 1995
- Tien, M., T. K. Kirk: Lignin Peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*. Methods in Enzymology 161 (1988), 238-249
- TrinkwV: Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-verordnung), 1990
- Viel, M, D. Sayag, A. Peyre, L. André: Optimization of In-Vessel Co-Composting Through Heat Recovery. Biological Wastes 20 (1987), 167-185
- Wagenführ, A.: Praxisrelevante Untersuchungen zur Nutzung biotechnologischer Wirkprinzipien bei der Holzwerkstoffherstellung. Diss. TU Dresden, 1988
- Wagenführ, R.: Anatomie des Holzes: Strukturanalytik - Identifizierung - Nomenklatur – Mikrotechnologie. Leinefelden-Echterdingen: DRW-Verlag, 1999
- Witter, E., J. Lopez-Real: Nitrogen Losses During the Composting of Sewage Sludge, and the Effectiveness of Clay Soil, Zeolite, and Compost in Adsorbing the Volatilized Ammonia. Biological Wastes 23 (1988), 279-294
- Yalkowski, S. H., R.-M. Dannenfelser: AQUASOL dATABASE of Aqueous Solubility, 5th edition. Tucson: University of Arizona, 1990
- Zeddel, A.: Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) und polychlorierten Biphenylen (PCBs) durch Weißfäulepilze in Festphasensystemen. Diss. Universität Göttingen, 1993
- Ziechmann, W.: Huminstoffe und ihre Wirkungen. Heidelberg, Oxford, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag, 1996

## 10 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1: Bestandteile Holz [WAGENFÜHR, 1999] .....	5
Abb. 2: Monomereinheiten des Lignin .....	6
Abb. 3: Ausschnitt aus den Molekülen von Cellulose, Galactoglucomannan aus Nadelholz und 4-O-Methylglucuronoxylan aus Laubholz [nach FENGEL und GROSSER, 1976].....	7
Abb. 4: PAK der EPA-Liste und der Deutschen Trinkwasserverordnung und deren Konzentration (w) in Anthracenöl [BUMPUS, 1989] und in zum Holzschutz verwendetem Teeröl nach Spezifikation der Deutschen Bundespost (eigene Messung).....	12
Abb. 5: Steinkohlenteeröl in der mikroskopischen Struktur des Holzes [KÜHNE und SCHWARZ, 1996] .....	13
Abb. 6: „Bay-Region“ am Benzo(a)pyren .....	13
Abb. 7: Müllverbrennungsanlagen (MVA) in Deutschland (Stand 1997) [BILLIGMANN und SCHULZ-ELLERMANN, 1997].....	16
Abb. 8: Hypothetisches Schema über die extrazelluläre Oxidation und Humifizierung von PAK durch Weißfäulepilze [nach Fritsche, 1995] .....	20
Abb. 9: Strukturvergleich von Lignin, Steinkohlenteer und verschiedenen Xenobiotika [ZEDDEL, 1993] .....	21
Abb. 10: Typischer Temperaturverlauf einer Kompostierung von Grünschnitt- und Bioabfall .....	26
Abb. 11: Temperaturabhängigkeit des Abbaus von Fluoren und Fluoranthren) in 50 Tagen [KOHRING et al., 1995].....	28
Abb. 12: Einfluss verschiedener Kompostierungsstrategien auf die biologische Aktivität [FINSTEIN et al., 1986].....	31
Abb. 13: Mineralisierung von in Boden eingebrachten Weizenstroh bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten der Bodenluft [SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1992] .....	32
Abb. 14: Einfluss von Stickstoffkonzentration und Bindungsform auf den Sauerstoffverbrauch während der Kompostierung [EPSTEIN, 1997] .....	35
Abb. 15: Masseverteilung der Kiefernholzspäne, zerkleinert (Versuche im Abschnitt 4.2).....	42
Abb. 16: Autoradiographiedarstellung des Eindringens von <sup>14</sup> C-Phenanthren in einen Probekörper aus Holz	43
Abb. 17: Verteilung der mit Teeröl belasteten Holzstücke im Versuch zur Untersuchung des Einflusses der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess (Versuch im Abschnitt 4.1) .....	44
Abb. 18: Verteilung der mit Teeröl belasteten Holzstücke im large scale-Versuch (Abschnitt 4.6) .....	44
Abb. 19: Versuchsaufbau bei den Versuchen zur Untersuchung des Einflusses der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess .....	57
Abb. 20: Glasgefäß für Kompostierungsversuche unter Laborbedingungen.....	58
Abb. 21: modifizierte Anlage SIR - SBA für Kompostierungsversuche im Labormaßstab .....	59
Abb. 22: Wärmestrom aus einem DEWAR-Gefäß mit der Abluft bzw. über die Oberfläche .....	61
Abb. 23: Wärmestrom aus einem Technikumsreaktor mit der Abluft bzw. über die Oberfläche .....	61
Abb. 24: Versuchsanlage zur realen Simulation des Rotteprozesses mit der Möglichkeit zur Perkolation von Prozessflüssigkeit .....	62
Abb. 25: Dialog zum Einstellen der Steuerungsoptionen für die Versuchsanlage zur realen Simulation des Rotteprozesses.....	63
Abb. 26: Versuchsanordnung beim Versuch mit isolierten Holzbestandteilen (Übersicht und Detailskizze der Versuchsgefäße) .....	65
Abb. 27: Modellansicht des Praxisversuches.....	66
Abb. 28: Humifizierungszahl im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung .....	70
Abb. 29: Konzentration der EPA-PAK während der Kompostierung von PAK-beladenem Altholz bei unterschiedlicher Belüftung .....	71
Abb. 30: Wiederfindung ausgewählter EPA-PAK (bezogen auf die Anfangskonzentration) während der Kompostierung von PAK-belastetem Altholz bei unterschiedlicher Belüftung.....	72
Abb. 31: C/N-Verhältnis im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung.....	73
Abb. 32: elektrische Leitfähigkeit im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung .....	73

Abb. 33: Temperaturverlauf im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung .....	74
Abb. 34: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spez. O <sub>2</sub> -Verbrauchsrate bzw. spez. CO <sub>2</sub> -Bildungsrate bei unterschiedlicher Belüftung .....	74
Abb. 35: Bei unterschiedlicher Belüftung mit dem gebildeten CO <sub>2</sub> ausgetragener Kohlenstoff, Masseanteil bezogen auf den Kohlenstoff im Holz.....	75
Abb. 36: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei verschiedenen Temperaturen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz).....	77
Abb. 37: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei verschiedenen Temperaturen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz).....	77
Abb. 38: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische CO <sub>2</sub> -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen.....	78
Abb. 39: Anteil des während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen mit dem gebildeten CO <sub>2</sub> ausgetragenen Kohlenstoffs .....	78
Abb. 40: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen...	79
Abb. 41: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen .....	79
Abb. 42: pH-Wert bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen .....	79
Abb. 43: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen .....	79
Abb. 44: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei verschiedenen C/N-Verhältnissen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz).....	80
Abb. 45: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei verschiedenen C/N-Verhältnissen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz).....	81
Abb. 46: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische CO <sub>2</sub> -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen .....	81
Abb. 47: Anteil des während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichen C/N-Verhältnissen mit dem gebildeten CO <sub>2</sub> ausgetragenen Kohlenstoffs .....	82
Abb. 48: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen.....	82
Abb. 49: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen.....	82
Abb. 50: pH-Wert bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen..	83
Abb. 51: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen.....	83
Abb. 52: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz).....	84
Abb. 53: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz).....	85
Abb. 54: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische CO <sub>2</sub> -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat .....	85
Abb. 55: Anteil des während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat mit dem gebildeten CO <sub>2</sub> ausgetragenen Kohlenstoffs .....	86
Abb. 56: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat .....	86
Abb. 57: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat.....	86
Abb. 58: pH-Wert bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat .....	87
Abb. 59: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat.....	87
Abb. 60: Laccaseaktivität bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt .....	88

Abb. 61: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt .....	89
Abb. 62: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt .....	89
Abb. 63: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische CO <sub>2</sub> -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt .....	90
Abb. 64: C/N-Verhältnis im Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt .....	91
Abb. 65: Humifizierungszahl im Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt .....	91
Abb. 66: pH-Wert im Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt .....	91
Abb. 67: Elektrische Leitfähigkeit im Holz bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt .....	91
Abb. 68: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz) .....	93
Abb. 69: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz) .....	93
Abb. 70: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische CO <sub>2</sub> -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat .....	94
Abb. 71: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat .....	94
Abb. 72: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat .....	94
Abb. 73: pH-Wert bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat .....	95
Abb. 74: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat .....	95
Abb. 75: PAK-Gehalt im Holz nach 14 Tagen aerober Rotte bei unterschiedlichem initialem pH-Wert (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz) .....	96
Abb. 76: PAK-Gehalt im Holz nach 28 Tagen aerober Rotte bei unterschiedlichem initialem pH-Wert (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz) .....	96
Abb. 77: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spezifische CO <sub>2</sub> -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert .....	97
Abb. 78: Anteil des während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und bei unterschiedlichem initialem pH-Wert mit dem gebildeten CO <sub>2</sub> ausgetragenen Kohlenstoffs .....	97
Abb. 79: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert .....	98
Abb. 80: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert .....	98
Abb. 81: pH-Wert-Verlauf bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert .....	98
Abb. 82: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei unterschiedlichem initialem pH-Wert .....	98
Abb. 83: Gehalt an EPA-PAK bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz unter optimierten Milieubedingungen bzw. ohne Zugabe einer zusätzlichen Stickstoffquelle .....	99
Abb. 84: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spez. CO <sub>2</sub> -Bildungsrate bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz .....	100
Abb. 85: Anteil des während der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz mit dem gebildeten CO <sub>2</sub> ausgetragenen Kohlenstoffs .....	100
Abb. 86: C/N-Verhältnis bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz .....	101
Abb. 87: Humifizierungszahl bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz .....	101

Abb. 88: pH-Wert bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz .....	101
Abb. 89: Elektrische Leitfähigkeit bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz.....	101
Abb. 90: Laccaseaktivität bei der anaeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz bei optimierten Milieubedingungen .....	102
Abb. 91: Temperaturverlauf und Volumenstrom der Belüftung bei der Steuerung der Rottebedingungen...	103
Abb. 92: PAK-Konzentration im Holz bei der Steuerung der Rottebedingungen .....	104
Abb. 93: Auf den Kohlenstoff in der Rotte bezogene spezifische CO <sub>2</sub> -Bildungsrate bei der Steuerung der Rottebedingungen .....	104
Abb. 94: pH-Wert im Holz und in der Prozessflüssigkeit sowie der Verbrauch von 1N HCl zur Regulation des pH-Wertes der Prozessflüssigkeit bei der Steuerung der .....	105
Abb. 95: Konzentration von Ammonium-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, Nitrit-Stickstoff und des organisch gebundenen Kohlenstoffs in der perkolierten Prozessflüssigkeit bei der Steuerung der Rottebedingungen .....	106
Abb. 96: C/N-Verhältnis bei der Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation .....	106
Abb. 97: Elektrische Leitfähigkeit bei der Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation .....	106
Abb. 98: Humifizierungszahl bei der Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation .....	107
Abb. 99: Laccaseaktivität bei der Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation.....	107
Abb. 100: HPLC-Chromatogramme der Extrakte einzelner Versuchsansätze der durch Laccase katalysierten Anthracenoxidation in Flüssigmedium ( $\lambda_{det} = 254 \text{ nm}$ ) .....	108
Abb. 101: UV-Spektrum des Produktes der Umsetzung von Anthracen durch Laccase .....	109
Abb. 102: Nach 72 Stunden in den einzelnen Versuchsansätzen gefundene Masse Anthracen bzw. Anthrachinon.....	109
Abb. 103: Konzentration von PAK bzw. Anthrachinon bei der Einwirkung isolierter Laccase auf PAK- belastetes Holz .....	110
Abb. 104: Aktivität von Laccase SP 850 während der Einwirkung auf PAK-belastetes Holz .....	111
Abb. 105: Aktivität von Laccase SP 850 während der Einwirkung auf PAK-belastetes Holz bei Nachdosierung von Laccase.....	111
Abb. 106: Konzentration von PAK bzw. Anthrachinon bei der Einwirkung isolierter Laccase auf PAK- belastetes Holz bei Nachdosierung von Laccase.....	112
Abb. 107: Laccaseaktivität nach 28 Tagen bei der Untersuchung des Abbaus von an isolierte Holzbestandteile gebundenem Anthracen .....	112
Abb. 108: Anthracenkonzentration bei der Untersuchung des Abbaus von an isolierte Holzbestandteile gebundenem Anthracen.....	113
Abb. 109: Summe der EPA-PAK im Holz während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen.....	114
Abb. 110: Wiederfindung ausgewählte EPA-PAK im Holz während der Kompostierung unter large scale- Bedingungen .....	115
Abb. 111: Temperaturverlauf während der large scale-Kompostierung von belastetem Altholz, an jeweils zwei Punkten gemessen.....	115
Abb. 112: C/N-Verhältnis im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen...	116
Abb. 113; Trockenmasseanteil im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen .....	116
Abb. 114: pH-Wert im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen .....	117
Abb. 115: elektrische Leitfähigkeit im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale- Bedingungen .....	117
Abb. 116: Humifizierungszahl im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen .....	117
Abb. 117: Zusammenhang zwischen pH-Wert und Laccaseaktivität im Rottesubstrat .....	124
Abb. 118: Einfluss verschiedener Substanzen auf die Stabilität von Laccase [CALL und MÜCKE, 1997].....	128
Abb. 119: Mit Pilzmyzel bewachsenes geschreddertes Altholz .....	173
Abb. 120: Pilzmyzel auf Altholz (Vergrößerung).....	173
Abb. 121: Einzelne Pilzhyphe von bewachsenem Altholz .....	173

# 11 Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1 : Elementare Zusammensetzung von Holz (w) .....	4
Tab. 2: Abiotische Holzschädigungen [METZNER und BELLMANN, 1976].....	8
Tab. 3: Übersicht wichtiger Holzschädlinge [nach BUCHWALD, 1977; FALBE und REGITZ, 1996].....	8
Tab. 4: Mikroorganismendichte in Kompostmieten in Abhängigkeit von der Temperatur [STROM, 1985] .....	27
Tab. 5: Temperaturoptima während der Kompostierung in Abhängigkeit vom Substrat und der Versuchsanlage [KROGMANN, 1994] .....	28
Tab. 6: Wassergehalt bei der Kompostierung .....	30
Tab. 7: Änderung des pH-Wertes von Holz durch verschiedene Mikroorganismen [KÖRNER, 1994].....	33
Tab. 8: Charakterisierung von Laboranlagen zur Kompostierung [KROGMANN, 1994] .....	40
Tab. 9: Bedingungen bei der GC-Analyse .....	46
Tab. 10: Bedingungen bei der HPLC-Analyse von Phenanthren, Anthracen und Pyren unter isokratischen Bedingungen .....	47
Tab. 11: Bedingungen bei der HPLC-Analyse der EPA-PAK( $\lambda_{det}$ : Detektionswellenlänge) .....	47
Tab. 12: Zur Befeuchtung des Holzes verwendetes Mineralsalzmedium (modifiziert nach ELISASHVILI et al., 1998) .....	58
Tab. 13: Vergleich des Verhältnisses von Oberfläche und Volumen zwischen einer realen Kompostmiete und verschiedenen Versuchsanlagen.....	60
Tab. 14: Übersicht der Versuchsansätze zur Oxidation von Anthracen in Pufferlösung .....	64
Tab. 15: Übersicht über die durchgeführten Versuche .....	68
Tab. 16: Versuchsbedingungen bei den Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess .....	69
Tab. 17: Zusammenfassung zu den durchgeführten Versuchen zur Optimierung der Milieubedingungen für den Schadstoffabbau bei der Kompostierung von PAK-belastetem Holz.....	76
Tab. 18 Stickstoffanteil und -verlust während der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz mit unterschiedlichen C/N-Verhältnissen.....	83
Tab. 19: Beispiele verschiedener belüfteter Reaktoren.....	119
Tab. 20: Beispiele zur Versuchsgröße verschiedener Kompostierungsversuche mit Kompostmieten .....	120

## 12 Anlagen

### Chemikalien

Tab. A 1: Übersicht der verwendeten Chemikalien

Verbindung	Bezugsquelle
Aceton	Merck KGaA
Acetonitril	Merck KGaA
Ammoniaklösung (25%)	Merck KGaA
Anthracen	Merck-Schuchardt
2,2' -Azino-bis-(3-ethylbenthiaolin-6-sulfonsäure)	Sigma-Aldrich
Bernsteinsäure	Fluka
Borsäure	Merck KGaA
Calciumchlorid-Dihydrat	Merck KGaA
Cellulose	J. T. Baxter
Cyclohexan	Merck KGaA
Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat	Merck KGaA
EPA-PAK (jeweils 2000 mg/l im Methylenchlorid)	Supelco
Essigsäure 100%	Merck KGaA
Ethanol	Merck KGaA
D(+)-Glucose-Monohydrat	Merck KGaA
Harnstoff	Brenntag Chemiepartner GmbH
Huminsäure	Fluka
1-Hydroxybenzotriazol	Sigma-Aldrich
Kaliumdihydrogenphosphat	Merck KGaA
Kaliumhydroxid, Plätzchen	Merck KGaA
Kupfer(II)-ethylendiaminlösung (nach DIN 54270)	Merck KGaA
Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat	Merck KGaA
Laccase SP850	Novo Nordisk
Magnesiumsulfat-Heptahydrat	Merck KGaA
Malonsäure	Fluka
Mangan(II)-sulfat-Monohydrat	Merck KGaA
Melasse	Südzucker GmbH Zeitz
Methanol	Merck KGaA
9-Methylanthracen	Merck-Schuchardt
Methylenblau	Merck KGaA
Methylrot	Merck KGaA
di-Natriumhydrogenphosphat	Merck KGaA
Natriumchlorid	Merck KGaA
Natriumhydroxid, Plätzchen	Merck KGaA
Natriumnitrat	Merck KGaA
Natriumpyrophosphat	Fluka
Phenanthren	Merck-Schuchardt
Phenanthren, 9- <sup>14</sup> C-markiert	Sigma-Aldrich
Pyren	Merck-Schuchardt
Schwefelsäure (98%), zur Stickstoffbestimmung	Merck KGaA
Schwefelsäure, Titrisol	Merck KGaA
Selenreaktionsgemisch	Merck KGaA
Toluol	Merck KGaA
Tween 80 <sup>®</sup>	Merck KGaA
Veratrylalkohol	Fluka
Wasserstoffperoxid	Merck KGaA
Zinksulfat-Heptahydrat	Merck KGaA

## Masseverteilung der in den Versuchen eingesetzten Holzschnitzel

Tab. A 2: Masseverteilung der Kiefernholzspäne, zerkleinert (GK: Größenklasse [mg], RH; relative Häufigkeit [%];  $\Sigma$ : Summe [%]; 200 Einzelproben)

GK	0 - 7	< 10	< 15	< 22	< 33	< 49	< 74	< 110	< 164
RH	1	1	6	11	23	21	23	10	4
$\Sigma$	1	2	8	19	42	63	86	96	100

Tab. A 3: Masseverteilung der mit Teeröl belasteten Holzstücke im Versuch zur Untersuchung des Einflusses der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess (GK: Größenklasse [mg], RH; relative Häufigkeit [%];  $\Sigma$ : Summe [%]; 200 Einzelproben)

GK	0 - 13	< 25	< 45	< 81	< 148	< 270	< 493	< 898	< 1636
RH	1	3	5	11	24	30	17	7	4
$\Sigma$	1	3	8	19	43	72	89	96	100

Tab. A 4: Masseverteilung der mit Teeröl belasteten Holzstücke im large scale-Versuch (GK: Größenklasse [mg], RH; relative Häufigkeit [%];  $\Sigma$ : Summe [%]; 200 Einzelproben)

GK	0 - 0,05	< 0,10	< 0,22	< 0,5	< 1,1	< 2,5	< 5,5	< 12,2	< 27,1
RH	1	6	18	30	19	15	7	4	1
$\Sigma$	1	7	25	55	73	88	95	99	100

## Untersuchungen zum Einfluss der Belüftung auf den PAK-Abbau und den Humifizierungsprozess

Tab. A 5: **Humifizierungszahl** im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung

Zeit [d]	0	2	13	15	30	57	97
permanente Belüftung	1,39	1,44	n. b.	1,39	1,45	1,60	2,02
12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung	1,39	1,41	n. b.	1,65	1,52	1,46	1,97
12 Tage anerob zu Beginn	1,39	n. b.	1,58	1,44	1,62	1,52	1,83

Tab. A 6: Konzentration der **EPA-PAK** [mg/kg], permanente Belüftung (AC: Acetonextrakt, HY: Hydrolyse mit methanolischer KOH)

Zeit [d]	Konzentration [mg/kg]									
	0 d		15 d		30 d		58 d		97 d	
	AC	HY	AC	HY	AC	HY	AC	HY	AC	HY
Naphthalen	3	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Acenaphthylen	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Acenaphthen	233	65	20	26	40	73	12	51	0	14
Fluoren	363	94	44	73	82	91	18	89	0	20
Phenanthren	956	462	149	315	333	548	60	479	52	182
Anthracen	584	212	223	161	243	212	72	185	61	45
Fluoranthren	754	236	167	156	225	298	85	283	64	108
Pyren	633	177	156	117	188	246	84	274	49	77
Benzo(a)anthracen	98	24	24	12	33	36	13	0	0	0
Chrysen	101	27	0	6	42	34	34	23	0	0
Benzo(b)fluoranthren	71	0	0	0	0	14	0	0	0	0
Benzo(a)pyren	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe	3806	1298	782	866	1188	1553	379	1384	227	446
Summe AC + HY	5104		1648		2741		1763		673	

Tab. A 7: Konzentration der **EPA-PAK** [mg/kg], 12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung (AC: Acetonextrakt, HY: Hydrolyse mit methanolischer KOH)

Zeit [d]	Konzentration [mg/kg]									
	0 d		15 d		30 d		58 d		97 d	
	AC	HY	AC	HY	AC	HY	AC	HY	AC	HY
Naphthalen	3	0	2	0	0	0	0	0	0	0
Acenaphthylen	3	2	0	0	0	0	0	6	0	0
Acenaphthen	233	65	37	14	34	38	23	69	2	31
Fluoren	363	94	81	25	42	56	42	114	7	9
Phenanthren	956	462	309	254	171	326	253	607	50	237
Anthracen	584	212	272	168	138	135	124	163	92	144
Fluoranthen	754	236	277	108	200	259	279	404	82	197
Pyren	633	177	256	77	176	220	261	365	74	168
Benzo(a)anthracen	98	24	38	4	27	27	60	0	13	18
Chrysen	101	27	44	3	13	27	68	29	18	24
Benzo(b)fluoranthen	71	0	0	0	0	0	30	0	0	0
Benzo(a)pyren	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe	3806	1298	1317	653	801	1088	1139	1758	339	829
Summe AC + HY	5104		1969		1889		2897		1168	

Tab. A 8: Konzentration der **EPA-PAK** [mg/kg], 12 Tage anaerob zu Beginn (AC: Acetonextrakt, HY: Hydrolyse mit methanolischer KOH)

Zeit [d]	Konzentration [mg/kg]									
	0 d		15 d		30 d		58 d		97 d	
	AC	HY	AC	HY	AC	HY	AC	HY	AC	HY
Naphthalen	3	0	6	4	0	0	0	0	0	0
Acenaphthylen	3	2	0	1	0	3	0	0	0	0
Acenaphthen	233	65	52	70	14	77	29	57	3	20
Fluoren	363	94	84	122	35	107	55	96	3	11
Phenanthren	956	462	315	584	154	977	200	503	36	163
Anthracen	584	212	217	227	139	218	189	242	72	126
Fluoranthen	754	236	294	256	163	380	204	242	38	79
Pyren	633	177	272	196	158	295	176	183	26	73
Benzo(a)anthracen	98	24	39	30	31	45	30	6	0	2
Chrysen	101	27	51	32	30	45	55	0	0	0
Benzo(b)fluoranthen	71	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Benzo(a)pyren	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Summe	3806	1298	1332	1523	723	2148	939	1329	177	474
Summe AC + HY	5104		2855		2871		2267		651	

Tab. A 9: **C/N-Verhältnis** im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung

Zeit [d]	0	2	13	15	17	30	57	97
permanente Belüftung	73	72	n. b.	84	n. b.	86	82	86
12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung	73	72	n. b.	72	75	74	81,7	73
12 Tage anaerob zu Beginn	73	n. b.	75	80	n. b.	81	78	63

Tab. A 10: **Elektrische Leitfähigkeit** [mS/cm] im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung

Zeit [d]	0	2	13	15	17	30	57	97
permanente Belüftung	1,28	1,17	n. b.	1,07	n. b.	0,67	0,77	0,54
12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung	1,28	1,22	n. b.	1,51	0,99	0,74	0,67	0,60
12 Tage anaerob zu Beginn	1,28	n. b.	1,41	1,08	n. b.	0,86	0,72	0,48

Tab. A 11: pH-Wert im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung

Zeit [d]	0	2	13	15	17	30	57	97
permanente Belüftung	8,40	8,56	n. b.	8,07	n. b.	8,25	7,95	8,06
12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung	8,40	8,51	n. b.	7,80	8,56	8,13	7,95	8,07
12 Tage anaerob zu Beginn	8,40	n. b.	7,90	8,49	n. b.	8,29	7,93	8,15

Tab. A 12: Temperatur [°C] im Rottesubstrat bei unterschiedlicher Belüftung (V1: permanente Belüftung, V2: 12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung, 12 Tage anaerob zu Beginn)

Zeit [d]	H5/1	H5/2	H5/3	Luft	Zeit [d]	H5/1	H5/2	H5/3	Luft
0	26,0	26,0	26,0	28,0	47	29,5	31,1	31,8	23,3
1	35,8	36,1	27,2	28,5	48	29,6	31,0	31,3	23,3
2	38,5	38,2	28,1	28,7	49	29,5	30,9	30,9	23,5
3	41,0	36,2	28,7	28,5	50	29,5	30,8	30,7	23,8
4	40,7	34,0	28,2	27,9	51	29,5	30,7	30,4	23,7
5	40,4	31,7	27,7	27,4	52	29,4	30,7	30,1	23,5
6	40,2	30,0	27,2	27,0	53	29,3	30,6	29,9	23,4
7	40,1	29,1	27,2	26,0	54	29,3	30,6	29,6	23,3
8	39,7	28,2	27,0	27,0	55	29,2	30,6	29,4	23,3
9	39,2	28,0	27,0	27,4	56	29,2	30,6	29,3	23,6
10	39,4	27,8	26,8	27,8	57	29,1	30,7	29,3	23,6
11	39,3	27,8	27,0	27,7	58	29,1	30,8	29,3	23,9
12	39,2	27,7	27,1	27,6	59	29,1	31,1	29,4	24,1
13	39,1	27,9	31,9	28,1	60	29,1	31,0	29,3	23,7
14	39,1	28,1	39,6	27,8	61	29,1	30,9	29,2	23,3
15	39,0	30,6	41,1	28,1	62	29,1	30,8	29,1	23,1
16	38,9	36,7	42,1	27,9	63	29,0	30,7	29,1	22,5
17	38,6	37,3	42,0	25,9	64	28,7	30,4	28,9	21,5
18	37,7	37,4	40,8	25,9	65	28,3	30,1	28,8	22,1
19	36,8	37,5	39,6	26,0	66	28,1	30,0	28,7	22,5
20	36,2	37,3	38,3	26,1	67	28,1	29,9	28,8	22,7
21	35,8	36,6	37,1	26,1	68	28,0	29,8	28,9	22,9
22	35,2	36,0	36,4	25,9	69	28,0	29,8	28,9	22,9
23	34,7	35,6	35,7	26,0	70	28,0	29,7	28,8	22,6
24	34,1	35,4	35,1	25,8	71	27,9	29,7	28,7	22,6
25	33,7	35,3	34,7	25,2	72	27,8	29,5	28,7	22,4
26	33,4	35,3	34,2	24,7	73	27,6	29,3	28,5	22,2
27	32,8	35,2	33,9	24,4	74	27,3	28,9	28,2	22,0
28	32,2	35,5	33,7	24,4	75	26,9	28,6	27,9	21,9
29	32,0	35,9	33,6	24,2	76	26,6	28,2	27,6	21,8
30	31,6	35,9	33,6	24,2	77	26,4	27,9	27,4	21,7
31	31,0	35,7	33,5	24,0	78	26,3	27,7	27,3	21,8
32	30,5	35,6	33,5	23,8	79	26,2	27,6	27,3	22,2
33	30,1	35,5	33,4	23,6	80	26,2	27,5	27,3	22,4
34	29,7	35,3	33,4	23,6	81	26,2	27,4	27,3	22,6
35	29,4	34,9	33,7	23,9	82	26,2	27,4	27,3	22,8
36	29,3	34,5	34,3	23,9	83	26,2	27,3	27,3	22,9
37	29,4	34,0	34,8	24,2	84	26,3	27,3	27,3	22,8
38	29,4	33,6	35,1	24,2	85	26,2	27,2	27,2	22,9
39	29,4	33,0	35,0	23,9	86	26,1	27,1	27,2	22,9
40	29,3	32,5	34,9	23,6	87	26,1	27,0	27,1	22,9
41	29,3	31,9	34,7	23,3	88	26,2	27,1	27,1	23,2
42	29,2	31,3	34,1	23,2	89	26,3	27,2	27,0	23,5
43	29,1	31,1	33,6	23,3	90	26,3	27,2	27,0	23,5
44	29,2	31,0	33,2	23,4	91	26,3	27,2	27,1	22,9
45	29,2	31,0	32,7	23,6	92	26,3	27,2	27,0	22,6
46	29,4	31,0	32,3	23,5	93	26,3	27,2	27,1	22,8

Zeit [d]	H5/1	H5/2	H5/3	Luft
94	26,2	27,0	26,8	22,2
95	25,8	26,3	26,2	22,1

Zeit [d]	H5/1	H5/2	H5/3	Luft
96	25,4	25,6	25,5	21,9
97	25,2	25,2	25,3	22,1

Tab. A 13: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene spez.  $CO_2$ -Bildungsrate  $\pi_{CO_2}$  [g/kg/h], spez.  $O_2$ -Verbrauchsrate  $\pi_{O_2}$  [g/kg/h] und mit dem gebildetem  $CO_2$  ausgetragener Kohlenstoff  $m_{C,aus}$  [%] bei unterschiedlicher Belüftung

Zeit[d]	permanente Belüftung			12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung			12 Tage anaerob zu Beginn		
	$\pi_{CO_2}$ [g/kg/h]	$\pi_{O_2}$ [g/kg/h]	$m_{C,aus}$ [%]	$\pi_{CO_2}$ [g/kg/h]	$\pi_{O_2}$ [g/kg/h]	$m_{C,aus}$ [%]	$\pi_{CO_2}$ [g/kg/h]	$\pi_{O_2}$ [g/kg/h]	$m_{C,aus}$ [%]
0	0,077	-0,102	0,00	0,056	-0,115	0,00	0,000	0,000	0,00
1	0,432	-0,291	0,27	0,435	-0,335	0,26	0,000	0,000	0,02
2	0,502	-0,404	0,56	0,039	0,000	0,52	0,000	0,000	0,02
3	0,484	-0,380	0,87	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,02
4	0,484	-0,378	1,18	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,02
5	0,456	-0,355	1,47	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,02
6	0,453	-0,352	1,75	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,02
7	0,458	-0,349	2,03	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,03
8	0,470	-0,351	2,31	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,03
9	0,467	-0,338	2,60	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,03
10	0,499	-0,351	2,90	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,03
11	0,501	-0,340	3,21	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,03
12	0,494	-0,334	3,51	0,000	0,000	0,52	0,000	0,000	0,03
13	0,466	-0,323	3,80	0,000	0,000	0,52	1,088	-1,553	0,35
14	0,441	-0,315	4,07	0,000	0,000	0,52	0,547	-0,434	0,81
15	0,436	-0,314	4,34	0,743	-0,955	0,79	0,465	-0,379	1,11
16	0,434	-0,300	4,59	0,422	-0,314	1,12	0,510	-0,408	1,41
17	0,309	-0,274	4,84	0,359	-0,285	1,36	0,429	-0,338	1,70
18	0,381	-0,257	5,06	0,356	-0,283	1,57	0,356	-0,285	1,93
19	0,368	-0,245	5,29	0,346	-0,271	1,78	0,321	-0,249	2,13
20	0,337	-0,227	5,49	0,350	-0,271	1,99	0,277	-0,219	2,31
21	0,309	-0,211	5,68	0,320	-0,233	2,18	0,270	-0,209	2,47
22	0,283	-0,196	5,85	0,319	-0,220	2,37	0,256	-0,200	2,63
23	0,259	-0,183	6,00	0,358	-0,234	2,56	0,248	-0,188	2,78
24	0,243	-0,174	6,15	0,353	-0,226	2,77	0,258	-0,193	2,93
25	0,226	-0,166	6,28	0,402	-0,256	2,99	0,266	-0,193	3,09
26	0,207	-0,153	6,41	0,404	-0,260	3,23	0,278	-0,197	3,25
27	0,188	-0,142	6,52	0,387	-0,262	3,47	0,279	-0,197	3,42
28	0,173	-0,134	6,63	0,383	-0,266	3,69	0,295	-0,206	3,59
29	0,167	-0,129	6,72	0,380	-0,261	3,91	0,311	-0,209	3,77
30	0,162	-0,123	6,82	0,374	-0,262	4,14	0,313	-0,219	3,95
31	0,156	-0,119	6,91	0,365	-0,263	4,34	0,337	-0,234	4,14
32	0,153	-0,115	6,99	0,344	-0,257	4,54	0,342	-0,237	4,33
33	0,151	-0,113	7,08	0,329	-0,250	4,74	0,347	-0,238	4,53
34	0,151	-0,113	7,16	0,309	-0,221	4,91	0,347	-0,241	4,73
35	0,151	-0,113	7,25	0,251	-0,183	5,06	0,352	-0,250	4,93
36	0,154	-0,116	7,33	0,252	-0,185	5,20	0,364	-0,259	5,13
37	0,158	-0,122	7,42	0,215	-0,159	5,33	0,376	-0,267	5,34
38	0,158	-0,112	7,50	0,201	-0,143	5,45	0,376	-0,262	5,55
39	0,160	-0,102	7,59	0,181	-0,121	5,56	0,349	-0,234	5,76
40	0,158	-0,102	7,68	0,182	-0,123	5,66	0,327	-0,217	5,95
41	0,079	-0,088	7,76	0,173	-0,115	5,76	0,287	-0,193	6,13
42	0,163	-0,121	7,85	0,165	-0,123	5,85	0,277	-0,201	6,29
43	0,155	-0,116	7,94	0,211	-0,146	5,94	0,248	-0,182	6,43
44	0,156	-0,119	8,02	0,186	-0,139	6,05	0,233	-0,172	6,56
45	0,162	-0,123	8,11	0,198	-0,147	6,15	0,217	-0,162	6,69

Zeit[d]	permanente Belüftung			12 Tage anaerob nach zwei Tagen Belüftung			12 Tage anaerob zu Beginn		
	$\pi_{\text{CO}_2}$ [g/kg/h]	$\pi_{\text{O}_2}$ [g/kg/h]	$m_{\text{C,aus}}$ [%]	$\pi_{\text{CO}_2}$ [g/kg/h]	$\pi_{\text{O}_2}$ [g/kg/h]	$m_{\text{C,aus}}$ [%]	$\pi_{\text{CO}_2}$ [g/kg/h]	$\pi_{\text{O}_2}$ [g/kg/h]	$m_{\text{C,aus}}$ [%]
46	0,156	-0,119	8,19	0,180	-0,136	6,25	0,204	-0,154	6,80
47	0,160	-0,121	8,28	0,180	-0,135	6,35	0,186	-0,138	6,91
48	0,159	-0,122	8,36	0,179	-0,134	6,45	0,186	-0,138	7,01
49	0,160	-0,121	8,45	0,185	-0,139	6,55	0,186	-0,134	7,11
50	0,154	-0,120	8,54	0,171	-0,132	6,64	0,168	-0,130	7,21
51	0,152	-0,122	8,62	0,181	-0,139	6,73	0,158	-0,123	7,30
52	0,160	-0,124	8,71	0,174	-0,133	6,83	0,158	-0,118	7,38
53	0,153	-0,120	8,79	0,173	-0,133	6,92	0,157	-0,123	7,47
54	0,156	-0,120	8,87	0,175	-0,134	7,02	0,154	-0,120	7,56
55	0,150	-0,117	8,96	0,156	-0,120	7,11	0,148	-0,113	7,64
56	0,146	-0,117	9,04	0,160	-0,125	7,18	0,149	-0,116	7,72
57	0,147	-0,115	9,12	0,175	-0,133	7,27	0,154	-0,121	7,81
58	0,150	-0,120	9,19	0,154	-0,125	7,35	0,158	-0,127	7,89
59	0,126	-0,104	9,27	0,228	-0,166	7,44	0,150	-0,123	7,97
60	0,120	-0,098	9,34	0,209	-0,164	7,55	0,150	-0,122	8,05
61	0,120	-0,095	9,40	0,212	-0,166	7,65	0,149	-0,118	8,13
62	0,117	-0,095	9,46	0,205	-0,157	7,76	0,159	-0,126	8,21
63	0,130	-0,097	9,53	0,214	-0,160	7,87	0,167	-0,129	8,30
64	0,124	-0,092	9,59	0,198	-0,145	7,97	0,163	-0,124	8,38
65	0,122	-0,090	9,66	0,207	-0,151	8,08	0,167	-0,126	8,47
66	0,123	-0,093	9,72	0,202	-0,149	8,18	0,167	-0,127	8,56
67	0,119	-0,090	9,78	0,216	-0,155	8,29	0,167	-0,127	8,65
68	0,119	-0,093	9,85	0,201	-0,142	8,39	0,167	-0,132	8,74
69	0,119	-0,095	9,91	0,205	-0,151	8,50	0,168	-0,140	8,83
70	0,119	-0,095	9,97	0,194	-0,140	8,60	0,168	-0,135	8,92
71	0,113	-0,094	10,03	0,186	-0,132	8,70	0,168	-0,132	9,01
72	0,109	-0,095	10,09	0,172	-0,127	8,79	0,167	-0,138	9,09
73	0,112	-0,078	10,15	0,169	-0,118	8,88	0,164	-0,115	9,18
74	0,107	-0,077	10,20	0,160	-0,114	8,97	0,158	-0,112	9,27
75	0,104	-0,074	10,26	0,164	-0,112	9,05	0,158	-0,110	9,35
76	0,104	-0,073	10,32	0,151	-0,103	9,13	0,155	-0,107	9,43
77	0,104	-0,072	10,37	0,132	-0,091	9,20	0,149	-0,105	9,51
78	0,102	-0,071	10,42	0,128	-0,087	9,28	0,151	-0,105	9,59
79	0,102	-0,069	10,47	0,144	-0,098	9,34	0,152	-0,105	9,65
80	0,101	-0,072	10,53	0,129	-0,090	9,41	0,145	-0,105	9,73
81	0,099	-0,072	10,58	0,126	-0,089	9,48	0,142	-0,105	9,81
82	0,097	-0,072	10,63	0,118	-0,088	9,54	0,142	-0,105	9,88
83	0,103	-0,072	10,68	0,118	-0,084	9,60	0,145	-0,103	9,96
84	0,097	-0,072	10,73	0,115	-0,088	9,67	0,139	-0,105	10,03
85	0,094	-0,069	10,78	0,111	-0,086	9,72	0,131	-0,101	10,10
86	0,094	-0,072	10,83	0,106	-0,086	9,78	0,131	-0,100	10,17
87	0,098	-0,075	10,88	0,106	-0,082	9,83	0,135	-0,100	10,24
88	0,094	-0,072	10,93	0,106	-0,086	9,89	0,135	-0,101	10,31
89	0,092	-0,072	10,98	0,106	-0,088	9,94	0,132	-0,101	10,38
90	0,096	-0,075	11,03	0,087	-0,067	9,99	0,135	-0,101	10,45
91	0,100	-0,075	11,08	0,092	-0,071	10,04	0,132	-0,101	10,51
92	0,098	-0,075	11,13	0,077	-0,058	10,08	0,128	-0,098	10,58
93	0,097	-0,074	11,18	0,079	-0,060	10,12	0,129	-0,099	10,65
94	0,142	-0,085	11,23	0,133	-0,071	10,16	0,205	-0,108	10,72
95	0,092	-0,067	11,29	0,078	-0,058	10,21	0,115	-0,083	10,79
96	0,085	-0,065	11,33	0,078	-0,057	10,25	0,113	-0,088	10,85
97	0,081	-0,064	11,37	0,079	-0,062	10,29	0,114	-0,088	10,90

## Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf den Abbau von PAK bei der Kompostierung von belastetem Holz

Tab. A 14: **PAK-Gehalt** im Holz [mg/kg] nach 14 bzw. 28 Tagen aerober Rotte bei verschiedenen Temperaturen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

	Temperatur [°C]			
	20	30	40	50
t = 14 d				
Phenanthren	310	133	638	1126
Anthracen	1209	1049	1486	1622
Pyren	1854	1828	1893	1862
t = 28 d				
Phenanthren	109	58	105	465
Anthracen	1277	535	1360	1461
Pyren	2165	813	1168	1707

Tab. A 15: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene **spez. CO<sub>2</sub>-Bildungsrate**  $\pi_{CO_2}$  [g/kg/h] und mit dem gebildetem CO<sub>2</sub> **ausgetragener Kohlenstoff**  $m_{C,aus}$  [%] bei verschiedenen Temperaturen

T [°C]	$\pi_{CO_2}$ [g/kg/h]				$m_{C,aus}$ [%]			
	20	30	40	50	20	30	40	50
Zeit [d]								
0	0,351	0,584	0,526	0,117	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,423	0,842	0,396	0,114	0,30	0,49	0,24	0,05
2	0,523	1,146	0,678	0,106	0,60	1,15	0,66	0,13
3	0,702	0,507	0,658	0,102	1,00	1,69	1,09	0,20
4	0,677	0,321	0,488	0,140	1,45	1,94	1,51	0,27
5	0,414	0,306	0,268	0,174	1,81	2,15	1,73	0,38
6	0,224	0,265	0,167	0,131	2,02	2,33	1,88	0,48
7	0,209	0,225	0,131	0,092	2,16	2,49	1,97	0,55
8	0,190	0,193	0,129	0,074	2,29	2,63	2,06	0,61
9	0,167	0,182	0,131	0,066	2,41	2,75	2,14	0,65
10	0,156	0,183	0,135	0,066	2,51	2,87	2,23	0,70
11	0,154	0,188	0,132	0,059	2,62	2,99	2,32	0,74
12	0,150	0,214	0,142	0,057	2,72	3,13	2,41	0,78
13	0,142	0,258	0,146	0,053	2,81	3,28	2,50	0,81
14	0,138	0,385	0,182	0,052	2,90	3,49	2,61	0,85
15	0,127	0,419	0,226	0,049	2,99	3,76	2,74	0,88
16	0,118	0,400	0,275	0,041	3,07	4,02	2,91	0,91
17	0,117	0,429	0,227	0,038	3,15	4,30	3,07	0,93
18	0,117	0,483	0,187	0,036	3,22	4,59	3,21	0,96
19	0,125	0,502	0,169	0,035	3,30	4,92	3,32	0,98
20	0,137	0,532	0,166	0,032	3,39	5,25	3,43	1,00
21	0,157	0,574	0,162	0,029	3,48	5,62	3,54	1,02
22	0,189	0,635	0,182	0,030	3,60	6,01	3,65	1,04
23	0,213	0,682	0,189	0,037	3,73	6,44	3,78	1,07
24	0,237	0,747	0,190	0,038	3,88	6,91	3,90	1,09
25	0,261	0,785	0,209	0,040	4,04	7,41	4,03	1,12
26	0,285	0,769	0,238	0,037	4,22	7,92	4,18	1,14
27	0,302	0,723	0,272	0,033	4,41	8,41	4,34	1,16
28	0,325	0,657	0,305	0,030	4,62	8,86	4,53	1,18

Tab. A 16: **C/N-Verhältnis** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen

Zeit [d]	Temperatur [°C]			
	20	30	40	50
0	74	74	74	74
14	92	125	137	85
28	131	122	158	165

Tab. A 17: **Humifizierungszahl** [%] im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen

Zeit [d]	Temperatur [°C]			
	20	30	40	50
0	0,307	0,307	0,307	0,307
14	0,306	0,338	0,325	0,286
28	0,334	0,346	0,339	0,295

Tab. A 18: **pH-Wert** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen

Zeit [d]	Temperatur [°C]			
	20	30	40	50
0	5,90	5,90	5,90	5,90
14	8,12	7,46	7,08	6,60
28	7,13	5,74	6,92	6,37

Tab. A 19: **Elektrische Leitfähigkeit** [mS/cm] im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen Temperaturen

Zeit [d]	Temperatur [°C]			
	20	30	40	50
0	1,27	1,27	1,27	1,27
14	1,53	1,51	1,49	1,19
28	1,34	0,82	1,22	1,98

## Untersuchungen zum Einfluss des Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnisses auf den Abbau von PAK bei der Kompostierung von belastetem Holz

Tab. A 20: **PAK-Gehalt** im Holz [mg/kg] nach 14 bzw. 28 Tagen aerober Rotte bei unterschiedlichen C/N-Verhältnissen (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

	C/N-Verhältnis							
	20	40	80	120	200	300	400	750
t = 14 d								
Phenanthren	118	123	157	103	136	193	162	1505
Anthracen	411	352	274	296	330	339	265	1587
Pyren	1688	1597	1392	1582	1458	1576	1393	1882
t = 28 d								
Phenanthren	71	91	66	90	74	63	106	1404
Anthracen	208	216	187	227	201	199	207	1724
Pyren	1583	1585	1178	1163	1130	1523	1505	1937

Tab. A 21: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene **spez. CO<sub>2</sub>-Bildungsrate**  $\pi_{CO_2}$  [g/kg/h] bei unterschiedlichen C/N-Verhältnissen

Zeit [d]	C/N-Verhältnis							
	20	40	80	120	200	300	400	750
0	0,113	0,178	0,222	0,211	0,262	0,252	0,234	0,096
1	0,511	0,522	0,523	0,431	0,365	0,283	0,254	0,036
2	0,926	0,644	0,415	0,346	0,310	0,294	0,293	0,034
3	0,724	0,399	0,296	0,212	0,204	0,205	0,186	0,028
4	0,279	0,257	0,178	0,143	0,174	0,160	0,134	0,026
5	0,183	0,176	0,145	0,123	0,133	0,127	0,100	0,026
6	0,177	0,146	0,137	0,123	0,127	0,110	0,082	0,025
7	0,171	0,159	0,156	0,127	0,125	0,112	0,083	0,026
8	0,181	0,191	0,169	0,128	0,145	0,133	0,091	0,027
9	0,190	0,220	0,166	0,131	0,165	0,156	0,094	0,025
10	0,203	0,251	0,192	0,150	0,213	0,194	0,097	0,029
11	0,199	0,275	0,183	0,147	0,252	0,219	0,102	0,028
12	0,195	0,288	0,199	0,162	0,297	0,235	0,105	0,028
13	0,203	0,307	0,207	0,186	0,337	0,240	0,107	0,027
14	0,199	0,348	0,239	0,216	0,348	0,225	0,109	0,023
15	0,211	0,383	0,262	0,256	0,340	0,216	0,106	0,022
16	0,241	0,421	0,317	0,314	0,296	0,196	0,103	0,024
17	0,279	0,453	0,340	0,342	0,268	0,180	0,099	0,022
18	0,310	0,458	0,369	0,369	0,239	0,162	0,090	0,025
19	0,332	0,449	0,392	0,377	0,218	0,151	0,088	0,026
20	0,345	0,446	0,408	0,369	0,201	0,141	0,086	0,026
21	0,363	0,423	0,384	0,363	0,182	0,131	0,077	0,027
22	0,378	0,407	0,382	0,359	0,169	0,117	0,073	0,024
23	0,375	0,386	0,361	0,335	0,161	0,110	0,069	0,024
24	0,388	0,384	0,356	0,306	0,148	0,097	0,063	0,028
25	0,397	0,368	0,331	0,288	0,140	0,093	0,060	0,028
26	0,382	0,370	0,308	0,263	0,125	0,084	0,054	0,027
27	0,359	0,339	0,301	0,250	0,124	0,083	0,053	0,027
28	0,361	0,333	0,291	0,249	0,124	0,081	0,050	0,039

Tab. A 22: Mit dem gebildetem CO<sub>2</sub> **ausgetragener Kohlenstoff**  $m_{C,aus}$  [%] bei unterschiedlichen C/N-Verhältnissen

Zeit [d]	C/N-Verhältnis							
	20	40	80	120	200	300	400	750
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,18	0,26	0,29	0,24	0,32	0,28	0,24	0,04
2	0,58	0,62	0,59	0,49	0,55	0,48	0,42	0,06
3	1,19	0,99	0,83	0,66	0,70	0,63	0,56	0,08
4	1,49	1,18	0,98	0,79	0,82	0,74	0,66	0,10
5	1,63	1,32	1,09	0,90	0,92	0,84	0,74	0,11
6	1,74	1,43	1,18	0,98	1,00	0,92	0,80	0,13
7	1,86	1,53	1,27	1,06	1,09	0,99	0,85	0,15
8	1,97	1,64	1,38	1,14	1,18	1,07	0,91	0,17
9	2,10	1,78	1,49	1,21	1,28	1,16	0,97	0,18
10	2,22	1,93	1,61	1,29	1,40	1,28	1,03	0,20
11	2,36	2,11	1,73	1,38	1,55	1,41	1,10	0,22
12	2,49	2,29	1,86	1,48	1,73	1,56	1,17	0,24
13	2,62	2,49	1,99	1,61	1,94	1,72	1,24	0,26
14	2,75	2,70	2,13	1,76	2,16	1,87	1,31	0,27
15	2,88	2,94	2,30	1,95	2,39	2,02	1,38	0,29
16	3,03	3,20	2,49	2,19	2,60	2,15	1,44	0,30
17	3,20	3,49	2,70	2,43	2,78	2,27	1,51	0,32

	C/N-Verhältnis							
Zeit [d]	20	40	80	120	200	300	400	750
18	3,39	3,79	2,93	2,66	2,95	2,39	1,57	0,33
19	3,60	4,08	3,18	2,86	3,10	2,49	1,63	0,35
20	3,82	4,38	3,45	3,04	3,24	2,58	1,69	0,37
21	4,06	4,66	3,71	3,21	3,36	2,67	1,74	0,38
22	4,30	4,93	3,96	3,36	3,48	2,75	1,79	0,40
23	4,55	5,19	4,20	3,49	3,58	2,83	1,84	0,41
24	4,80	5,45	4,43	3,62	3,68	2,90	1,88	0,43
25	5,05	5,69	4,66	3,74	3,78	2,96	1,92	0,45
26	5,31	5,93	4,87	3,84	3,87	3,02	1,96	0,47
27	5,55	6,17	5,07	3,94	3,95	3,07	1,99	0,49
28	5,79	6,39	5,26	4,04	4,03	3,13	2,03	0,51

Tab. A 23: **C/N-Verhältnis** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen zu Versuchsbeginn

	C/N-Verhältnis							
Zeit [d]	20	40	80	120	200	300	400	750
0	21	38	74	107	186	273	406	866
14	96	112	148	165	197	272	469	766
28	106	116	136	156	182	283	418	756

Tab. A 24: **Humifizierungszahl** im Rottesubstrat [%] bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen zu Versuchsbeginn

	C/N-Verhältnis							
Zeit [d]	20	40	80	120	200	300	400	750
0	0,211	0,236	0,197	0,204	0,236	0,217	0,205	0,240
14	0,388	0,402	0,392	0,385	0,319	0,331	0,328	0,352
28	0,521	0,473	0,503	0,440	0,537	0,422	0,382	0,317

Tab. A 25: **pH-Wert** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen zu Versuchsbeginn

	C/N-Verhältnis							
Zeit [d]	20	40	80	120	200	300	400	750
0	6,18	6,24	6,28	6,32	6,32	6,36	6,41	6,03
14	7,74	7,33	7,14	7,06	6,41	6,09	6,12	5,98
28	6,01	5,53	5,71	5,71	5,59	5,57	5,63	6,04

Tab. A 26: **Elektrische Leitfähigkeit** im Rottesubstrat [mS/cm] bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz bei verschiedenen C/N-Verhältnissen zu Versuchsbeginn

	C/N-Verhältnis							
Zeit [d]	20	40	80	120	200	300	400	750
0	1,42	1,44	1,46	1,41	1,43	1,41	1,45	1,34
14	1,59	1,49	1,49	1,52	0,95	0,89	0,98	1,19
28	1,15	1,06	1,04	1,13	0,81	0,79	0,87	1,09

## Untersuchungen zum PAK-Abbau bei der aeroben Rotte von belastetem Holz mit dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat

Tab. A 27: **PAK-Gehalt** im Holz [mg/kg] nach 14 bzw. 28 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

	Glucosezusatz [Ma-%]				
t = 14 d	0	0,5	1	2	5
Phenanthren	394	309	399	556	313
Anthracen	760	580	723	955	784
Pyren	1767	1668	1662	1727	1765
t = 28 d	0	0,5	1	2	5
Phenanthren	96	104	108	78	115
Anthracen	246	318	378	285	397
Pyren	1505	1687	1425	1261	1460

Tab. A 28: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene **spez. CO<sub>2</sub>-Bildungsrate**  $\pi_{CO_2}$  [g/kg/h] und mit dem gebildetem CO<sub>2</sub> **ausgetragener Kohlenstoff**  $m_{C,aus}$  [%] bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat

Glucose-zusatz [Ma-%]	$\pi_{CO_2}$ [g/kg/h]					$m_{C,aus}$ [%]					
	0	0,5	1	2	5	0	0,5	1	2	5	
Zeit [d]											
0	0,062	0,060	0,068	0,083	0,053	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
1	0,332	0,521	0,678	0,835	0,917	0,34	0,50	0,55	0,60	0,61	
2	0,315	0,316	0,382	0,457	0,676	0,76	1,00	1,25	1,65	2,06	
3	0,306	0,328	0,338	0,362	0,422	1,19	1,44	1,72	2,18	2,74	
4	0,286	0,295	0,311	0,311	0,372	1,58	1,84	2,14	2,62	3,27	
5	0,258	0,285	0,275	0,300	0,306	1,93	2,22	2,52	3,02	3,71	
6	0,258	0,275	0,263	0,303	0,294	2,14	2,45	2,74	3,26	3,95	
7	0,249	0,276	0,272	0,303	0,290	2,47	2,81	3,09	3,66	4,34	
8	0,243	0,276	0,279	0,299	0,291	2,79	3,17	3,45	4,05	4,72	
9	0,244	0,279	0,272	0,293	0,291	3,11	3,53	3,81	4,44	5,10	
10	0,247	0,276	0,261	0,282	0,283	3,43	3,90	4,16	4,82	5,47	
11	0,261	0,266	0,263	0,278	0,280	3,77	4,25	4,50	5,19	5,84	
12	0,241	0,255	0,258	0,267	0,263	4,09	4,59	4,85	5,54	6,20	
13	0,258	0,258	0,243	0,257	0,251	4,42	4,93	5,17	5,89	6,54	
14	0,242	0,255	0,235	0,255	0,254	4,75	5,26	5,49	6,22	6,87	
15	0,229	0,245	0,224	0,242	0,244	5,06	5,59	5,79	6,55	7,19	
16	0,214	0,241	0,210	0,233	0,231	5,35	5,91	6,07	6,86	7,50	
17	0,195	0,227	0,193	0,219	0,212	5,61	6,22	6,34	7,15	7,79	
18	0,204	0,218	0,190	0,209	0,204	5,88	6,51	6,59	7,43	8,07	
19	0,186	0,211	0,195	0,201	0,200	6,13	6,79	6,84	7,70	8,33	
20	0,194	0,199	0,188	0,211	0,198	6,38	7,06	7,09	7,97	8,59	
21	0,185	0,188	0,180	0,203	0,197	6,63	7,31	7,33	8,24	8,85	
22	0,187	0,184	0,176	0,202	0,186	6,87	7,55	7,56	8,51	9,10	
23	0,171	0,182	0,168	0,186	0,191	7,10	7,79	7,79	8,76	9,35	
24	0,172	0,179	0,169	0,187	0,180	7,33	8,03	8,01	9,01	9,59	
25	0,150	0,173	0,160	0,177	0,173	7,54	8,26	8,23	9,24	9,82	
26	0,138	0,160	0,148	0,159	0,164	7,73	8,48	8,43	9,46	10,04	
27	0,132	0,151	0,144	0,145	0,155	7,91	8,68	8,62	9,66	10,25	
28	0,127	0,145	0,139	0,145	0,147	8,08	8,88	8,81	9,85	10,45	

Tab. A 29: **C/N-Verhältnis** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat

Zeit [d]	Glucosezusatz [Ma-%]				
	0	0,5	1	2	5
0	182	176	181	188	197
14	178	148	140	157	136
28	137	148	120	148	120

Tab. A 30: **Humifizierungszahl [%]** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat

Zeit [d]	Glucosezusatz [Ma-%]				
	0	0,5	1	2	5
0	0,289	0,289	0,289	0,289	0,289
14	0,365	0,434	0,432	0,388	0,354
28	0,506	0,522	0,494	0,426	0,583

Tab. A 31: **pH-Wert** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat

Zeit [d]	Glucosezusatz [Ma-%]				
	0	0,5	1	2	5
0	6,04	6,04	6,04	6,04	6,04
14	6,02	6,08	5,57	5,72	6,08
28	5,87	5,63	5,24	5,46	5,34

Tab. A 32: **Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von PAK-belastetem Holz und dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat

Zeit [d]	Glucosezusatz [Ma-%]				
	0	0,5	1	2	5
0	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
14	1,38	1,76	1,30	1,22	1,53
28	1,22	1,15	1,30	1,45	0,99

## Untersuchungen zum PAK-Abbau bei der aeroben Rotte von belastetem Holz mit dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt

Tab. A 33: **PAK-Gehalt** im Holz [mg/kg] nach 14 bzw. 28 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

t = 14 d	Stickstoffzugabe / Glucosezusatz [Ma-%]				
	+ N / 0	+ N / 10	+ N / 50	- N / 10	- N / 50
Phenanthren	128	490	864	1592	1548
Anthracen	505	1094	1454	1800	1759
Pyren	1501	1737	1327	1565	1645
t = 28 d	+ N / 0	+ N / 10	+ N / 50	- N / 10	- N / 50
Phenanthren	83	95	968	1362	1132
Anthracen	302	464	1601	1686	1574
Pyren	1144	1359	1148	1526	1311

Tab. A 34: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene **spez. CO<sub>2</sub>-Bildungsrate**  $\pi_{CO_2}$  [g/kg/h] bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (fehlende Werte durch Überschreitung des Messbereiches)

Zeit [d]	Stickstoffzugabe / Glucosezusatz [Ma-%]				
	+ N / 0	+ N / 10	+ N / 50	- N / 10	- N / 50
0	0,258	0,568	0,170	0,104	0,050
1	0,492		0,073	0,052	0,031
2	0,293			0,093	0,065
3	0,224	0,714		0,129	0,054
4	0,164	0,411		0,070	0,059
5	0,133	0,362		0,061	0,054
6	0,114	0,354		0,068	0,070
7	0,110	0,290		0,062	0,069
8	0,136	0,291		0,067	0,082
9	0,167	0,262	0,980	0,061	0,083
10	0,200	0,252	0,894	0,066	0,087
11	0,241	0,274	0,830	0,071	0,084
12	0,253	0,283	0,660	0,063	0,074
13	0,312	0,315	0,630	0,060	0,073
14	0,389	0,386	0,573	0,075	0,075
15	0,453	0,448	0,574	0,078	0,082
16	0,384	0,507	0,563	0,089	0,082
17	0,330	0,493	0,564	0,097	0,076
18	0,310	0,485	0,509	0,122	0,077
19	0,276	0,484	0,446	0,121	0,083
20	0,236	0,463	0,432	0,109	0,080
21	0,192	0,427	0,441	0,089	0,079
22	0,197	0,415	0,389	0,086	0,081
23	0,179	0,349	0,377	0,079	0,082
24	0,163	0,320	0,326	0,083	0,080
25	0,163	0,309	0,305	0,085	0,079
26	0,147	0,297	0,296	0,081	0,074
27	0,156	0,290	0,274	0,089	0,070
28	0,141	0,239	0,266	0,075	0,074

Tab. A 35: **Laccaseaktivität** [U/kg] im Rottesubstrat bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt

Zeit [d]	Stickstoffzugabe / Glucosezusatz [Ma-%]				
	+ N / 0	+ N / 10	+ N / 50	- N / 10	- N / 50
0	0	0	0	0	0
14	10,3	11,0	2,8	0	0
28	20,7	48,0	38,7	0	0

Tab. A 36: **C/N-Verhältnis** im Rottesubstrat bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt

Zeit [d]	Stickstoffzugabe / Glucosezusatz [Ma-%]				
	+ N / 0	+ N / 10	+ N / 50	- N / 10	- N / 50
0	152	146	151	607	623
14	153	142	150	613	595
28	149	144	141	620	641

Tab. A 37: **Humifizierungszahl [%]** im Rottesubstrat bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt

Zeit [d]	Stickstoffzugabe / Glucosezusatz [Ma-%]				
	+ N / 0	+ N / 10	+ N / 50	- N / 10	- N / 50
0	0,282	0,211	0,360	0,242	0,191
14	0,322	0,327	0,429	0,245	0,189
28	0,348	0,496	0,500	0,239	0,190

Tab. A 38: **pH-Wert** im Rottesubstrat bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt

Zeit [d]	Stickstoffzugabe / Glucosezusatz [Ma-%]				
	+ N / 0	+ N / 10	+ N / 50	- N / 10	- N / 50
0	5,47	5,47	5,47	5,48	5,48
14	6,52	6,89	3,67	4,38	3,71
28	5,15	5,21	4,63	3,67	3,61

Tab. A 39: **Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]** im Rottesubstrat bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt

Zeit [d]	Stickstoffzugabe / Glucosezusatz [Ma-%]				
	+ N / 0	+ N / 10	+ N / 50	- N / 10	- N / 50
0	1,69	1,69	1,69	1,68	1,68
14	1,31	1,36	1,58	1,32	1,40
28	1,40	1,13	1,32	1,31	1,12

## Untersuchungen zum PAK-Abbau bei der aeroben Rotte von belastetem Holz mit dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat

Tab. A 40: **PAK-Gehalt im Holz [mg/kg]** nach 14 bzw. 28 Tagen aerober Rotte bei dem Zusatz von Glucose als Kosubstrat (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

	Melassezusatz [Ma-%]				
	0	10	20	30	50
t = 14 d					
Phenanthren	83	238	1451	1508	1263
Anthracen	292	595	1703	1680	1412
Pyren	1339	1470	1745	1661	1390
t = 28 d					
Phenanthren	41	61	52	1021	1089
Anthracen	126	205	335	1293	1398
Pyren	1009	400	676	1496	1595

Tab. A 41: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene **spez. CO<sub>2</sub>-Bildungsrate**  $\pi_{CO_2}$  [g/kg/h] bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat und unterschiedlichem Stickstoffgehalt (fehlende Werte durch Überschreitung des Messbereiches)

Zeit [d]	Melassezusatz [Ma-%]				
	0	10	20	30	50
0	0,204	0,146	0,096	0,095	0,096
1	0,357	1,140			0,588
2	0,435	0,846	1,152		
3	0,202	0,566	0,646		
4	0,144	0,441	0,560		
5	0,115	0,372	0,568		
6	0,139	0,289	0,556		
7	0,158	0,342	0,534	0,851	
8	0,184	0,273	0,428	0,716	

Zeit [d]	Melassezusatz [Ma-%]				
	0	10	20	30	50
9	0,174	0,226	0,352	0,618	1,228
10	0,168	0,201	0,310	0,399	0,952
11	0,178	0,169	0,267	0,300	0,776
12	0,208	0,174	0,230	0,259	0,649
13	0,242	0,179	0,234	0,199	0,497
14	0,284	0,166	0,287	0,190	0,408
15	0,321	0,161	0,337	0,276	0,435
16	0,351	0,173	0,264	0,346	0,413
17	0,350	0,186	0,228	0,249	0,351
18	0,334	0,209	0,244	0,171	0,302
19	0,310	0,225	0,207	0,126	0,303
20	0,291	0,224	0,141	0,103	0,278
21	0,267	0,219	0,113	0,091	0,283
22	0,248	0,206	0,105	0,084	0,324
23	0,238	0,198	0,102	0,084	0,313
24	0,226	0,186	0,102	0,061	0,356
25	0,217	0,177	0,099	0,035	0,298
26	0,207	0,170	0,094	0,040	0,210
27	0,199	0,164	0,093	0,024	0,185
28	0,196	0,165	0,094	0,021	0,176

Tab. A 42: **C/N-Verhältnis** im Rottesubstrat bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat

Zeit [d]	Melassezusatz [Ma-%]				
	0	10	20	30	50
0	118	59	56	52	37
14	136	62	90	78	44
28	132	105	126	88	63

Tab. A 43: **Humifizierungszahl [%]** im Rottesubstrat bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat

Zeit [d]	Melassezusatz [Ma-%]				
	0	10	20	30	50
0	0,191	0,389	0,489	0,539	0,634
14	0,297	0,371	0,474	0,532	0,698
28	0,359	0,451	0,521	0,547	0,685

Tab. A 44: **pH-Wert** im Rottesubstrat bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat

Zeit [d]	Melassezusatz [Ma-%]				
	0	10	20	30	50
0	7,20	6,65	6,61	6,54	6,46
14	6,83	7,94	8,63	9,49	9,78
28	5,62	7,51	9,66	10,09	10,01

Tab. A 45: **Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]** im Rottesubstrat bei dem Zusatz von Melasse als Kosubstrat

Zeit [d]	Melassezusatz [Ma-%]				
	0	10	20	30	50
0	1,21	1,55	4,51	2,61	3,68
14	1,62	1,95	2,71	2,78	4,64
28	1,17	2,12	2,41	3,39	6,12

## Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes auf den PAK-Abbau

Tab. A 46: **PAK-Gehalt** im Holz [mg/kg] nach 14 bzw. 28 Tagen aerober Rotte unterschiedlichem initialem pH-Wert (Anfangskonzentration jeweils 2000 mg PAK/kg trockenes Holz)

	pH-Wert				
t = 14 d	4	5	6	7	8
Phenanthren	1880	1884	1758	832	1945
Anthracen	1928	1868	1709	1616	1874
Pyren	1876	1953	1768	1766	1899
t = 28 d	4	5	6	7	8
Phenanthren	1526	1602	1629	534	1710
Anthracen	1571	1733	1690	1499	1706
Pyren	1767	1868	1886	1765	1829

Tab. A 47: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene **spez. CO<sub>2</sub>-Bildungsrate**  $\pi_{CO_2}$  [g/kg/h] und mit dem gebildetem CO<sub>2</sub> **ausgetragener Kohlenstoff**  $m_{C,aus}$  [%] bei unterschiedlichem initialem pH-Wert

Initialer pH-Wert	$\pi_{CO_2}$ [g/kg/h]					$m_{C,aus}$ [%]				
	4	5	6	7	8	4	5	6	7	8
Zeit [d]										
0	0,033	0,035	0,058	0,039	0,108	0	0	0	0	0
1	0,011	0,026	0,024	0,021	0,031	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03
2	0,041	0,030	0,045	0,045	0,055	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06
3	0,077	0,070	0,072	0,043	0,089	0,08	0,07	0,09	0,07	0,11
4	0,054	0,104	0,093	0,061	0,064	0,12	0,12	0,14	0,11	0,16
5	0,062	0,154	0,122	0,071	0,060	0,16	0,21	0,21	0,15	0,20
6	0,065	0,154	0,168	0,094	0,069	0,20	0,31	0,30	0,20	0,24
7	0,059	0,117	0,162	0,078	0,077	0,24	0,40	0,41	0,26	0,29
8	0,053	0,085	0,127	0,074	0,090	0,28	0,46	0,51	0,31	0,34
9	0,044	0,061	0,102	0,069	0,081	0,31	0,51	0,58	0,36	0,40
10	0,038	0,051	0,074	0,066	0,067	0,34	0,55	0,64	0,40	0,45
11	0,041	0,049	0,066	0,062	0,057	0,37	0,58	0,68	0,44	0,49
12	0,051	0,056	0,068	0,059	0,053	0,40	0,61	0,73	0,48	0,52
13	0,057	0,050	0,076	0,059	0,053	0,43	0,65	0,77	0,52	0,56
14	0,050	0,052	0,066	0,050	0,050	0,47	0,68	0,82	0,56	0,59
15	0,050	0,049	0,060	0,048	0,049	0,50	0,72	0,86	0,59	0,63
16	0,038	0,035	0,053	0,038	0,037	0,53	0,74	0,90	0,62	0,65
17	0,040	0,033	0,049	0,034	0,034	0,55	0,77	0,93	0,64	0,68
18	0,034	0,032	0,041	0,028	0,035	0,58	0,79	0,96	0,66	0,70
19	0,035	0,033	0,040	0,027	0,027	0,60	0,81	0,99	0,68	0,72
20	0,048	0,043	0,042	0,031	0,029	0,63	0,83	1,01	0,70	0,74
21	0,053	0,045	0,042	0,031	0,030	0,66	0,86	1,04	0,72	0,76
22	0,055	0,041	0,043	0,027	0,027	0,70	0,89	1,07	0,74	0,78
23	0,055	0,043	0,038	0,032	0,030	0,73	0,92	1,10	0,76	0,80
24	0,060	0,047	0,039	0,033	0,029	0,77	0,95	1,12	0,78	0,81
25	0,069	0,043	0,036	0,039	0,037	0,81	0,98	1,15	0,80	0,84
26	0,077	0,047	0,039	0,040	0,037	0,86	1,01	1,17	0,83	0,86
27	0,078	0,049	0,043	0,047	0,034	0,91	1,04	1,20	0,86	0,88
28	0,075	0,042	0,044	0,047	0,032	0,96	1,07	1,23	0,89	0,91

Tab. A 48: *C/N-Verhältnis* im Rottesubstrat bei unterschiedlichem initialem pH-Wert

Zeit [d]	Initialer pH-Wert				
	4	5	6	7	8
0	136	159	173	172	162
14	142	153	181	164	159
28	137	162	174	176	168

Tab. A 49: *Humifizierungszahl* [%] im Rottesubstrat bei unterschiedlichem initialem pH-Wert

Zeit [d]	Initialer pH-Wert				
	4	5	6	7	8
0	0,252	0,191	0,222	0,202	0,176
14	0,286	0,260	0,239	0,244	0,211
28	0,279	0,262	0,246	0,227	0,200

Tab. A 50: *pH-Wert-Verlauf* im Rottesubstrat bei unterschiedlichem initialem pH-Wert

Zeit [d]	Initialer pH-Wert				
	4	5	6	7	8
0	4,40	5,40	6,37	7,31	8,51
14	5,56	6,67	7,19	7,76	8,01
28	6,35	7,06	7,40	7,78	7,87

Tab. A 51: *Elektrische Leitfähigkeit* [mS/cm] im Rottesubstrat bei unterschiedlichem initialem pH-Wert

Zeit [d]	Initialer pH-Wert				
	4	5	6	7	8
0	3,03	2,98	3,10	3,34	3,24
14	3,32	2,84	3,10	3,65	3,28
28	3,63	3,46	3,82	3,96	4,09

## PAK-Abbau unter optimierten Milieubedingungen mit real kontaminiertem Altholz

Tab. A 52: *Gehalt an EPA-PAK* [mg/kg] bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz unter optimierten Milieubedingungen bzw. ohne Zugabe einer zusätzlichen Stickstoffquelle

Zeit [d]	0	10	20	30	30 (ohne N)
Naphthalin	1,3	0,4	3,0	0,0	1,5
Acenaphthylen	2,4	0,5	0,0	0,4	1,4
Acenaphthen	3,6	0,0	9,1	0,0	2,3
Fluoren	4,6	0,9	1,1	0,8	4,6
Phenanthren	72,4	12,1	0,6	1,6	57,7
Anthracen	17,2	9,9	16,8	2,5	17,0
Fluoranthren	47,7	70,3	10,2	8,9	60,5
Pyren	28,5	28,0	4,7	1,9	20,5
Benzo(a)anthracen	6,1	16,7	6,7	2,6	8,9
Chrysen	4,6	10,1	4,7	2,1	5,7
Benzo(b)fluoranthren	1,1	3,7	1,1	0,7	1,8
Benzo(a)pyren	1,0	7,2	1,9	1,2	3,3
Dibenzo(a,h)anthracen	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1
Benzo(ghi)perylene	0,4	2,3	0,8	0,5	1,2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,4	2,4	0,6	0,6	1,2
Summe	191,3	164,9	61,4	23,9	187,8

Tab. A 53: Auf den Kohlenstoff im Holz bezogene **spez. CO<sub>2</sub>-Bildungsrate**  $\pi_{CO_2}$  [g/kg/h] und mit dem gebildetem CO<sub>2</sub> **ausgetragener Kohlenstoff**  $m_{C,aus}$  [%] bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz unter optimierten Milieubedingungen bzw. ohne Zugabe einer zusätzlichen Stickstoffquelle

Zeit [d]	$\pi_{CO_2}$ [g/kg/h]		$m_{C,aus}$ [%]	
	Optimierte Milieubedingungen	Kontrolle ohne Stickstoff	Optimierte Milieubedingungen	Kontrolle ohne Stickstoff
0	0,320	0,188	0,00	0,00
1	0,477	0,213	0,26	0,13
2	0,407	0,188	0,55	0,26
3	0,348	0,175	0,80	0,38
4	0,265	0,151	1,00	0,49
5	0,259	0,135	1,17	0,58
6	0,271	0,120	1,34	0,67
7	0,292	0,110	1,53	0,74
8	0,316	0,103	1,73	0,81
9	0,346	0,107	1,94	0,88
10	0,405	0,115	2,19	0,95
11	0,434	0,116	2,47	1,03
12	0,459	0,113	2,76	1,10
13	0,477	0,109	3,06	1,17
14	0,492	0,107	3,38	1,25
15	0,497	0,107	3,71	1,32
16	0,494	0,108	4,03	1,39
17	0,479	0,105	4,35	1,46
18	0,467	0,106	4,66	1,52
19	0,447	0,101	4,96	1,59
20	0,413	0,100	5,24	1,66
21	0,387	0,098	5,50	1,72
22	0,368	0,096	5,75	1,79
23	0,350	0,096	5,98	1,85
24	0,328	0,095	6,21	1,91
25	0,323	0,095	6,42	1,97
26	0,312	0,096	6,63	2,04
27	0,296	0,092	6,83	2,10
28	0,280	0,090	7,01	2,16
29	0,268	0,087	7,19	2,22
30	0,248	0,085	7,36	2,27

Tab. A 54: **C/N-Verhältnis** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz unter optimierten Milieubedingungen bzw. ohne Zugabe einer zusätzlichen Stickstoffquelle

Zeit [d]	mit zusätzlicher Stickstoffquelle	ohne zusätzliche Stickstoffquelle
0	67	179
10	72	n. b.
20	83	n. b.
30	97	184

Tab. A 55: **Humifizierungszahl** [%] im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz unter optimierten Milieubedingungen bzw. ohne Zugabe einer zusätzlichen Stickstoffquelle

Zeit [d]	mit zusätzlicher Stickstoffquelle	ohne zusätzliche Stickstoffquelle
0	0,922	0,924
10	1,080	n. b.
20	1,130	n. b.
30	1,286	0,985

Tab. A 56: **pH-Wert** im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz unter optimierten Milieubedingungen bzw. ohne Zugabe einer zusätzlichen Stickstoffquelle

Zeit [d]	mit zusätzlicher Stickstoffquelle	ohne zusätzliche Stickstoffquelle
0	6,36	6,94
10	7,23	n. b.
20	6,64	n. b.
30	6,38	7,13

Tab. A 57: **Elektrische Leitfähigkeit** [mS/cm] im Rottesubstrat bei der aeroben Rotte von real kontaminiertem Altholz unter optimierten Milieubedingungen bzw. ohne Zugabe einer zusätzlichen Stickstoffquelle

Zeit [d]	mit zusätzlicher Stickstoffquelle	ohne zusätzliche Stickstoffquelle
0	2,01	0,22
10	2,12	n. b.
20	1,32	n. b.
30	1,09	0,14

## Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolation und Variation der Belüftung

Tab. A 58: **Temperaturverlauf** [°C] und **Volumenstrom der Belüftung** [ml/min] bei der Steuerung der Rottebedingungen

Zeit [d]	T [°C]	V [ml/min]	Zeit [d]	T [°C]	V [ml/min]	Zeit [d]	T [°C]	V [ml/min]
0	21,9	299	32	28,6	482	64	39,9	475
1	30,6	299	33	28,5	482	65	40,1	483
2	39,3	299	34	28,3	484	66	41,0	491
3	41,8	299	35	29,1	483	67	41,3	482
4	33,7	298	36	30,9	484	68	41,8	483
5	53,3	299	37	32,1	481	69	41,9	481
6	53,9	297	38	33,4	483	70	41,3	483
7	53,4	984	39	34,1	481	71	41,9	974
8	33,4	977	40	34,6	485	72	41,9	974
9	32,9	973	41	34,6	478	73	41,6	970
10	46,3	977	42	35,1	483	74	41,8	973
11	44,6	971	43	35,6	482	75	41,2	972
12	29,3	979	44	36,3	483	76	41,3	975
13	27,4	969	45	37,0	483	77	40,6	972
14	36,8	978	46	36,8	482	78	40,0	974
15	37,3	955	47	36,9	482	79	39,3	972
16	37,2	958	48	37,4	481	80	38,3	969
17	36,8	964	49	37,6	486	81	37,4	959
18	36,4	969	50	38,5	483	82	37,6	955
19	35,7	969	51	38,7	488	83	37,3	946
20	33,6	979	52	38,8	486	84	37,7	944
21	30,6	966	53	39,0	484	85	37,8	951
22	29,0	976	54	39,4	481	86	38,3	951
23	31,8	977	55	40,1	480	87	37,8	942
24	43,5	978	56	40,2	478	88	37,6	951
25	47,1	980	57	39,5	475	89	37,6	951
26	42,1	981	58	39,4	480	90	37,5	975
27	31,9	475	59	39,4	480	91	36,6	976
28	29,6	478	60	39,5	483	92	36,3	976
29	29,3	481	61	40,3	480			
30	29,3	485	62	40,5	475			
31	28,8	484	63	39,9	491			

Tab. A 59: Auf den Kohlenstoff in der Rotte bezogene spez.  $CO_2$ -Bildungsrate  $\pi_{CO_2}$  [g/kg/h] bei der Steuerung der Rottebedingungen

Zeit [d]	$\pi_{CO_2}$ [g/kg/h]						
34	0,169	49	0,106	64	0,395	79	0,346
35	0,183	50	0,115	65	0,479	80	0,353
36	0,170	51	0,127	66	0,564	81	0,316
37	0,169	52	0,141	67	0,590	82	0,321
38	0,170	53	0,153	68	0,609	83	0,293
39	0,145	54	0,166	69	0,590	84	0,310
40	0,126	55	0,165	70	0,565	85	0,298
41	0,111	56	0,157	71	0,552	86	0,274
42	0,102	57	0,169	72	0,509	87	0,222
43	0,090	58	0,169	73	0,471	88	0,210
44	0,087	59	0,176	74	0,427	89	0,237
45	0,084	60	0,195	75	0,408	90	0,236
46	0,089	61	0,239	76	0,418	91	0,233
47	0,090	62	0,243	77	0,379	92	0,231
48	0,096	63	0,330	78	0,353		

Tab. A 60: PAK-Konzentration [mg/kg] im Holz bei der Steuerung der Rottebedingungen

Zeit [d]	Phenanthren	Anthracen	Pyren
0	1975	1873	1958
3	1976	1839	2017
8	2017	1987	1982
15	1687	1708	1763
22	1707	1656	1507
29	1315	1576	1407
36	833	1169	1483
43	150	839	1386
50	215	715	1424
57	122	680	1327
64	166	590	1351
78	175	497	1153
92	96	384	1016

Tab. A 61: Konzentration von Nitrit-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, Ammonium-Stickstoff und des organisch gebundenen Kohlenstoffs in der perkolierten Prozessflüssigkeit bei der Steuerung der Rottebedingungen

Zeit [d]	Nitrit-N [mg/l]	Nitrat-N [mg/l]	Ammonium-N [mg/l]	TOC [mg/l]
1,1	0,0	36,1	128,2	0,0
1,9	0,0	37,7	240,9	4,2
2,9	0,0	25,3	115,5	3,5
6,1	0,0	0,0	425,1	3,2
7,1	0,0	0,0	289,7	2,1
7,9	0,0	0,0	433,6	1,8
9,0	3,6	0,5	756,9	1,5
9,0	35,0	49,6	291,9	15,4
9,9	3,2	0,0	579,6	12,6
12,8	2,5	0,0	606,2	7,7
14,0	2,2	0,0	979,5	4,8
14,7	0,0	0,0	623,2	2,7
17,0	1,9	0,0	1218,3	1,4
20,0	1,5	0,0	1233,5	2,0

Zeit [d]	Nitrit-N [mg/l]	Nitrat-N [mg/l]	Ammonium-N [mg/l]	TOC [mg/l]
23,0	0,0	3,0	685,9	1,5
23,0	0,0	0,0	1200,0	16,1
30,0	0,6	0,0	928,2	3,8
34,0	1,3	0,0	1505,2	2,5

Tab. A 62: **pH-Wert** im Holz und in der Prozessflüssigkeit sowie der **Verbrauch von 1N HCl** zur Regulation des pH-Wertes der Prozessflüssigkeit bei der Steuerung der Rottebedingungen

Zeit [d]	pH-Wert im Holz	pH-Wert in der Prozessflüssigkeit	Verbrauch 1N HCl [ml]	Zeit [d]	pH-Wert im Holz	pH-Wert in der Prozessflüssigkeit	Verbrauch 1N HCl [ml]
0,0	5,96			20,0		6,05	250
1,1		4,92		21,0			258
1,9		5,19		22,0	7,45		258
2,9		4,73		23,0			258
3,0	5,38			23,7		6,12	
6,1		6,23		24,0			316
7,1		6,57		25,0			334
7,9		6,83		26,0			403
8,0	6,68			27,0			479
9,0		7,26	0	28,0			503
9,0		7,67		29,0	6,65		519
9,9		8,22		30,0		5,94	532
10,0			2	31,0			537
11,0			2	32,0			542
12,0			2	33,0			547
12,8		7,06		33,7		6,08	
13,0			35	34,0			553
14,0		6,43	109	36,0	6,29	6,12	
14,7		6,05		43,0	7,31		
15,0	8,14		162	50,0	6,88		
16,0			201	57,0	6,18		
17,0		5,97	220	64,0	6,30		
18,0			231	78,0	5,97		
19,0			240	92,0	5,94		

Tab. A 63: **C/N-Verhältnis**, **elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]**, **Humifizierungszahl [%]** und **Laccaseaktivität [U/kg]** im Rotte substrat bei der Steuerung der Rottebedingungen durch Perkolat

Zeit [d]	C/N-Verhältnis	elektr. Leitfähigkeit [mS/cm]	Humifizierungszahl [%]	Laccaseaktivität [U/kg]
0	72	2,32	0,562	
3	83	2,57	0,546	
8	84	2,73	0,595	
15	76	4,40	0,513	
22	70	5,00	0,545	
29	68	6,60	0,508	
36	62	7,06	0,595	
43	60	4,46	0,548	
50	60	4,11	0,633	2,1
57	57	5,96	0,805	78,9
64	58	3,97	0,811	134,1
78	51	5,80	0,925	29,6
92	54	6,10	1,178	15,9

## Untersuchungen zum PAK-Abbau durch isolierte Laccase

Tab. A 64: Nach 72 Stunden gefundene Masse Anthracen [ $\mu\text{g}$ ] bzw. Anthrachinon [ $\mu\text{g}$ ] nach Einwirkung von Laccase in Gegenwart verschiedener Mediatoren, Anfangskonzentration Anthracen: 40  $\mu\text{g}$

	Anthracen	Anthrachinon
Pufferlösung	39,6	0,0
	42,7	0,0
Pufferlösung + Laccase	41,5	0,9
	37,4	1,4
HBT + Laccase	0,0	41,7
	0,0	39,7
HBT	38,2	1,0
	41,0	0,7
ABTS + Laccase	42,2	4,6
	41,0	4,7
ABTS	40,0	0,0
	41,2	0,0

Tab. A 65: Masse PAK [ $\mu\text{g}$ ] bzw. Anthrachinon [ $\mu\text{g}$ ] bei der Einwirkung isolierter Laccase auf PAK-belastetes Holz, HBT als Mediator, Anfangsmasse PAK: jeweils 1600  $\mu\text{g}$

		im Puffer	am Holz	Anthrachinon
ohne Laccase [24]	Phenanthren	149	1265	
	Anthracen	25	1391	15
	Pyren	187	1256	
mit Laccase [24]	Phenanthren	123	1352	
	Anthracen	15	1408	44
	Pyren	147	1322	
ohne Laccase [72]	Phenanthren	187	1234	
	Anthracen	59	1300	15
	Pyren	222	1293	
mit Laccase [72]	Phenanthren	179	1190	
	Anthracen	53	1137	61
	Pyren	205	1148	

Tab. A 66: Aktivität von Laccase [U] während der Einwirkung auf PAK-belastetes Holz

Zeit [h]	0	24	72
Laccaseaktivität [U]	8	0,192	0,015

Tab. A 67: Aktivität von Laccase [U] während der Einwirkung auf PAK-belastetes Holz bei der Nachdosierung von Laccase

Zeit [h]		0	24	48	72	96	162			
Enzymaktivität [U]	mit Nachdosierung	6,1	0,6	7,1	0,6	6,8	0,9	7,7	0,9	0,07
	ohne Nachdosierung	6,1	0,8	0,2	0,1	0,03	0,01			

Tab. A 68: Masse PAK [ $\mu\text{g}$ ] bzw. Anthrachinon [ $\mu\text{g}$ ] nach 162 h bei der Einwirkung isolierter Laccase auf PAK-belastetes Holz bei Nachdosierung von Laccase, HBT als Mediator, Anfangsmasse PAK: jeweils 1600  $\mu\text{g}$

t = 162 h		im Puffer	am Holz	Anthrachinon
mit Nachdosierung	Phenanthren	171	1241	
	Anthracen	41	1185	156
	Pyren	171	1255	
ohne Nachdosierung	Phenanthren	142	1334	
	Anthracen	41	1351	86
	Pyren	141	1249	

## Untersuchungen mit isolierten Holzbestandteilen

Tab. A 69: **Laccaseaktivität** [U/kg] nach 28 Tagen bei der Untersuchung des Abbaus von an isolierte Holzbestandteile gebundenem Anthracen

t = 28 d	Holz	Lignin	Cellulose
Laccaseaktivität [U/kg]	8,2	2,8	466,7

Tab. A 70: **Anthracenkonzentration** [mg/kg] bei der Untersuchung des Abbaus von an isolierte Holzbestandteile gebundenem Anthracen

Zeit [d]	Holz	Lignin	Cellulose
0	1910	1895	1852
7	1221	1463	1314
14	243	1577	1135
21	124	1180	862
28	32	874	722

## Kompostierung von belastetem Altholz unter *large scale*-Bedingungen

Tab. A 71: Konzentration der **EPA-PAK** [mg/kg] in der Miete mit Kompostzugabe

Zeit [d]	Konzentration [mg/kg]			
	0	39	65	93
Naphthalen	0	0	0	0
Acenaphthylen	0	0	0	0
Acenaphthen	238	2	0	0
Fluoren	297	3	0	0
Phenanthren	1285	91	250	0
Anthracen	443	31	70	0
Fluoranthen	1076	243	702	229
Pyren	888	273	615	183
Benzo(a)anthracen	0	0	0	0
Chrysen	95	19	29	0
Benzo(b)fluoranthen	0	0	0	0
Benzo(a)pyren	0	0	0	0
Dibenzo(a,h)anthracen	0	0	0	0
Summe	4321	661	1667	412

Tab. A 72: Konzentration der **EPA-PAK** [mg/kg] in der Miete mit Güllezugabe

Zeit [d]	Konzentration [mg/kg]			
	0	39	65	93
Naphthalen	0	3	20	0
Acenaphthylen	0	0	0	0
Acenaphthen	265	68	39	93
Fluoren	330	72	26	107
Phenanthren	1427	591	107	477
Anthracen	492	113	10	108
Fluoranthen	1196	582	241	887
Pyren	986	447	196	576
Benzo(a)anthracen	0	0	0	0
Chrysen	105	160	0	210
Benzo(b)fluoranthen	0	0	0	159
Benzo(a)pyren	0	0	0	0
Dibenzo(a,h)anthracen	0	0	0	0
Summe	4801	2037	638	2616

Tab. A 73: **Temperaturverlauf** während der large scale-Kompostierung von PAK-belastetem Altholz, an jeweils zwei Punkten gemessen

Zeit [d]	Temperatur [°C]				
	Güllezugabe	Kompostzugabe	Luft		
0	15,3	15,0	37,8	33,5	20,2
1	17,7	19,0	38,2	34,7	18,7
2	21,0	23,5	37,4	34,1	16,9
3	24,2	27,8	37,2	34,0	16,0
4	26,3	29,4	37,7	35,3	14,5
5	28,3	31,0	38,2	36,7	13,3
6	30,4	32,6	38,6	38,0	11,8
7	31,8	34,4	39,1	39,7	9,8
8	31,5	33,1	39,7	41,5	9,4
9	30,6	32,3	40,5	45,2	9,5
10	30,0	31,5	41,5	48,2	11,4
11	29,2	30,7	43,7	51,4	12,1
12	28,8	30,4	47,1	54,3	12,5
13	29,2	30,4	50,2	57,1	11,8
14	29,1	30,1	52,1	58,3	10,6
15	29,0	30,0	54,0	59,3	10,2
16	29,8	32,5	54,0	61,3	9,6
17	28,8	31,8	58,8	60,5	8,9
18	28,0	31,3	63,0	60,3	7,6
19	27,5	30,5	66,0	60,0	7,0
20	26,8	30,0	67,3	59,8	6,4
21	26,0	29,0	68,3	59,3	5,8
22	25,5	28,3	69,0	58,6	6,2
23	24,8	27,3	69,1	57,5	6,2
24	24,1	26,6	68,8	56,8	6,8
25	23,5	25,8	68,8	55,5	5,7
26	23,3	25,0	68,3	54,5	5,7
27	22,8	24,3	67,5	53,3	5,5
28	22,5	23,5	67,0	52,5	6,4
29	22,0	22,8	66,0	51,0	7,3
30	21,5	22,3	65,0	50,0	9,9
31	21,5	21,8	64,3	49,3	10,4
32	21,5	21,3	63,0	48,5	10,8
33	21,3	21,0	61,8	47,5	9,8
34	21,5	21,0	61,0	46,8	8,9
35	21,3	21,0	59,8	46,0	8,4
36	21,4	20,7	58,6	45,3	7,8
37	21,0	20,5	57,3	44,8	8,3
38	21,2	20,7	56,0	44,5	7,9
39	21,3	20,5	52,8	43,5	7,5
40	21,5	20,3	52,3	43,8	7,1
41	21,3	20,0	51,5	43,8	6,3
42	21,0	19,7	50,4	43,7	5,1
43	21,3	19,6	47,2	41,4	4,0
44	21,0	19,5	44,2	38,5	3,9
45	20,7	19,0	40,9	35,8	4,1
46	19,8	18,5	37,8	32,5	4,6
47	18,3	17,4	34,9	29,3	4,3

Zeit [d]	Temperatur [°C]				
	Güllezugabe	Kompostzugabe	Luft		
48	17,2	16,7	32,6	25,9	4,3
49	15,8	15,9	30,2	22,8	4,0
50	15,3	15,5	28,5	20,0	4,0
51	14,3	15,2	26,5	17,8	4,4
52	14,1	14,6	25,1	15,8	5,7
53	13,4	14,4	24,6	14,8	7,1
54	12,9	13,8	24,0	14,2	7,0
55	12,6	13,5	23,3	13,3	5,5
56	12,8	13,4	22,8	12,8	3,8
57	12,5	13,1	22,1	12,2	3,3
58	12,5	13,0	21,5	11,8	3,0
59	12,8	13,0	21,4	11,5	3,0
60	12,7	12,9	20,9	11,0	3,2
61	12,3	12,7	20,4	10,5	4,4
62	12,0	12,3	19,8	10,0	5,7
63	12,2	12,2	19,7	9,9	6,8
64	11,9	11,9	19,4	9,5	8,0
65	11,7	11,8	19,6	9,9	9,4
66	11,5	12,0	20,0	10,3	10,9
67	11,5	12,3	20,5	10,8	11,6
68	11,5	12,7	20,9	11,0	11,5
69	11,5	12,8	21,0	11,5	11,6
70	11,6	13,1	21,5	11,8	11,6
71	11,9	13,7	21,9	12,2	11,4
72	12,2	14,3	22,4	12,4	11,0
73	12,0	14,4	22,3	12,7	10,7
74	12,3	14,8	22,4	12,5	10,4
75	12,1	15,0	22,0	12,1	10,2
76	11,9	15,1	21,6	11,8	10,1
77	11,7	15,3	21,2	11,5	10,0
78	11,6	15,5	20,7	11,2	9,8
79	11,4	15,6	20,3	10,8	9,7
80	11,2	15,8	19,9	10,5	9,6
81	11,0	15,9	19,5	10,2	9,4
82	10,9	16,1	19,0	9,9	9,3
83	10,7	16,3	18,6	9,5	9,2
84	10,5	16,4	18,2	9,2	9,1
85	10,3	16,6	17,8	8,9	8,9
86	10,2	16,7	17,3	8,6	8,8
87	10,0	16,9	16,9	8,2	8,7
88	9,8	17,1	16,5	7,9	8,5
89	9,6	17,2	16,1	7,6	8,3
90	9,4	17,4	15,6	7,3	8,1
91	9,3	17,5	15,0	7,0	8,4
92	9,5	18,5	15,3	7,3	7,8
93	9,8	19,0	15,3	7,5	9,3

Tab. A 74: **C/N-Verhältnis** im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen

Zeit [d]	0	16	39	65	93
Kompost	93	95	92	90	88
Gülle	89	92	95	88	85

Tab. A 75: **Trockenmasseanteil [Ma-%]** im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen

Zeit [d]	0	16	39	65	93
Kompostzugabe	62,3	65,5	70,4	69,4	65,7
Güllezugabe	60,4	55	46,1	47,5	47,4

Tab. A 76: **pH-Wert** im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen

Zeit [d]	0	16	39	65	93
Kompostzugabe	7,51	7,63	7,74	7,66	7,73
Güllezugabe	6,62	6,58	6,54	6,33	6,61

Tab. A 77: **Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]** im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen

Zeit [d]	0	16	39	65	93
Kompostzugabe	1,83	1,55	2,01	1,49	1,54
Güllezugabe	5,32	4,63	7,02	4,32	5,44

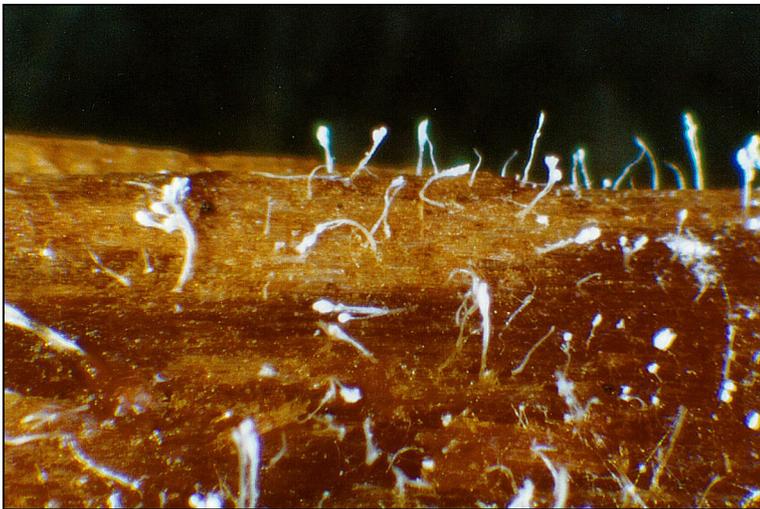
Tab. A 78: **Humifizierungszahl [%]** im Rottesubstrat während der Kompostierung unter large scale-Bedingungen

Zeit [d]	0	16	39	65	93
Kompostzugabe	1,73	1,88	2,70	2,44	3,28
Güllezugabe	1,38	1,42	1,09	1,43	1,43





*Abb. 119: Mit Pilzmyzel bewachsenes geschreddertes Altholz*



*Abb. 120: Pilzmyzel auf Altholz (Vergrößerung)*



*Abb. 121: Einzelne Pilzhyphe von bewachsenem Altholz*